ÜBER DIE EINWIRKUNG VON BISULFIT UND DITHIONIT AUF NITRO- UND NITROSO-VERBINDUNGEN.

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg.

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Ernst-Günther Kastning,

geboren zu Stadthagen.

- Würzburg 1954 -

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549822_0014

Eingereicht am 15. Oktober 1954.

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON BISULFIT UND DITHIONIT AUF NITRO- UND NITROSO-VERBINDUNGEN.

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg.

Vorgelegt von

Dipl.-Chem. Ernst-Günther Kastning,

geboren zu Stadthagen.

- Würzburg 1954 -

Berichterstatter: Prof. Dr. F.G. Fischer.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 1954.

Die vorliegende Arbeit wurde von 1952 bis 1954 im Chemischen Institut der Universität Würzburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F.G. Fischer ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer schulde ich besonderen Dank für viele Anregungen, großzügige Förderung und fachlichen Rat.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

- Meiner Mutter gewidmet -

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I.) Allgemeiner Teil....1
A.) Einleitung....1
B.) Untersuchungen über den Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von Nitrobenzol mit Bisulfit....2
1.) Die titrimetrische Verfolgung der Umsetzung und ihre Abhängigkeit vom p_H....2
2.) Die Umsetzung von Nitrosobenzol mit Bisulfit....4
3.) Diskussion des Reaktionsverlaufes der Umsetzung von Nitrobenzol mit Bisulfit....5
C.) Umsetzung von Nitro- und Nitrosoverbindungen mit Dithionit....6
1.) Aromatische Nitro-Kohlenwasserstoffe....6
a.) Überprüfung der Versuche von A.SEYEWETZ und BLOCH....6
b.) Quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte....7
2.) Umsetzung von Nitrosobenzol mit Dithionit....8
3.) Umsetzung von aliphatischen Nitro-Kohlenwasserstoffen mit Dithionit....8
4.) Umsetzung von Nitrophenolen und Nitranilinen mit Dithionit...8
5.) Disskussion der Ergebnisse der Umsetzung von Nitroverbindungen mit Dithionit....9
D.) Umsetzung von in 5-Stellung nitrierten Uracil-Derivaten mit Bisulfit und Dithionit....11
1.) Umsetzung von 5-Nitro-uracil mit Natriumbisulfit....11
2.) Umsetzung von in 5-Stellung nitrierten Uracil-Derivaten mit Dithionit....11
II.) Zusammenfassung....13
III.) Experimenteller Teil....14
A.) Ausgangssubstanzen....14
B.) Titrationsversuche über die Nitrobenzol-Reduktion mit Bisulfit..14
1.) Die Bisulfit-Titration mit Natronlauge....14
2.) Die Sulfatbestimmung....14
a.) Benzidin-Methode....14
b.) Bestimmung als $BaSO_4$ nach einer Differenzmethode....14
3.) Orientierungsversuche über Reduktionsbedingungen....15
4.) Ausführungsform und Ergebnisse der Titrationsversuche....15
5.) Versuche zur Darstellung eines Bisulfitadduktes von Nitrobenzol und m- und p-Nitrotoluol....16
6.) Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit vom p_H....16
C.) Umsetzung von Nitrosobenzol mit Bisulfit....16
1.) Darstellung von Anilin-N-disulfosäure (Na-Salz und K-Salz)..18
2.) Hydrolyse des anilin-N-disulfosauren Natriums....18
D.) Quantitative Bestimmung von Anilin und Sulfanilsäure bei der Nitro- und Nitrosobenzol-Umsetzung mit Bisulfit....19
1.) Nitrobenzol-Umsetzung....19
2.) Nitrosobenzol-Umsetzung....19
E.) Umsetzung von aromatischen Nitro-Kohlenwasserstoffen mit Dithionit....19
1.) Überprüfung der Versuche von A.SEYEWETZ und BLOCH....19
a.) Nitrobenzol....20
b.) Nitrotoluole....20
c.) 1-Nitronaphthalin....20
d.) Nitromesitylen....21
e.) Umsetzung ohne Gegenwart von tert. Natriumphosphat....21

Seite

2.) Quantitative Bestimmung der bei der Umsetzung von Nitro-Kohlenwasserstoffen mit Dithionit entstehenden Reaktionsprodukte....21
a.) Die bromometrische Bestimmungsmethode der Amine und Aminosulfosäuren....21
b.) Methodik der quantitativen Bestimmungen....22
3.) Umsetzung von Nitrosobenzol mit Dithionit....22
F.) Umsetzung von aliphatischen Nitro-Kohlenwasserstoffen mit Dithionit....22
1.) Phenylnitromethan....22
2.) Nitromethan....23
G.) Umsetzung von Nitrophenolen und Nitranilinen mit Dithionit....23
1.) Bestimmungsmethoden der Aminophenole und Phenylendiamine...23
a.) m-Aminophenol und m-Aminophenol-sulfosäure-6....23
b.) p-Aminophenol und p-Aminophenol-sulfosäure-3....23
c.) o-Aminophenol....23
d.) p-Anisidin....23
e.) m-Phenylendiamin....24
f.) p-Phenylendiamin....24
2.) Analytische Untersuchungen der Nitrophenol-Umsetzungen....24
3.) Analytische Untersuchungen der Nitranilin-Umsetzungen....25
4.) Darstellung des Na-Salzes der m-Oxyphenyl-sulfaminsäure....25
H.) Umsetzung von 5-Nitro-uracil-Derivaten mit Bisulfit und Dithionit....25
1.) Darstellung der 5-Nitro-uracil-Natriumbisulfit-Additionsverbindung und Versuche mit anderen Uracil-Derivaten....25
2.) UV-Absorptionsmessungen....26
3.) 4-Methyl-5-nitro-uracil-Umsetzung mit Dithionit....26
a.) Umsetzung im Natron-alkalischen nach F.G.FISCHER und J.ROCH....26
b.) Umsetzung in neutraler Lösung....26
4.) 1,3-Dimethyl-5-nitro-uracil-Umsetzung mit Dithionit....26
IV.) Literaturverzeichnis....27

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON BISULFIT UND DITHIONIT AUF NITRO- UND NITROSO-VERBINDUNGEN.

I.) Allgemeiner Teil.

A.) Einleitung.

Es ist schon seit mehr als 100 Jahren bekannt, daß Nitroverbindungen von Bisulfit reduziert werden. Die hauptsächlich entstehenden Reaktionsprodukte sind Sulfaminsäuren (I), die bei saurer Hydrolyse in die entsprechenden Amine (II) übergehen:

$$R\text{-}NO_2 \xrightarrow{NaHSO_3} \underset{(I)}{R\text{-}NH\text{-}SO_3Na} \xrightarrow{H^+} \underset{(II)}{R\text{-}NH_2}$$

Durch Untersuchungen von R.PIRIA (Lit.1) weiß man, daß bei der Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen (III) mit Bisulfit und anschließender saurer Hydrolyse des Reaktionsgemisches neben den zu erwartenden Aminen (VI) auch Amino-sulfosäuren (VII) gebildet werden. Den bei dieser Reaktion erfolgenden Eintritt einer Sulfogruppe in den aromatischen Kern bezeichnet man als PIRIA-Reaktion.

Als Produkte der Umsetzung von aromatischen Nitroverbindungen (III) mit Bisulfit entstehen also, wie später durch eine Reihe anderer Autoren (Lit.2,3,4) gezeigt wurde, aromatische Sulfaminsäuren (IV) und Sulfosulfaminsäuren (V).

$$\underset{(III)}{Ar\text{-}NO_2} \xrightarrow{NaHSO_3} \begin{cases} \xrightarrow{} \underset{(IV)}{Ar\text{-}NH\text{-}SO_3Na} \xrightarrow{H^+} \underset{(VI)}{Ar\text{-}NH_2} \\ \xrightarrow{} \underset{(V)}{NaO_3S\text{-}Ar\text{-}NH\text{-}SO_3Na} \xrightarrow{H^+} \underset{(VII)}{NaO_3S\text{-}Ar\text{-}NH_2} \end{cases}$$

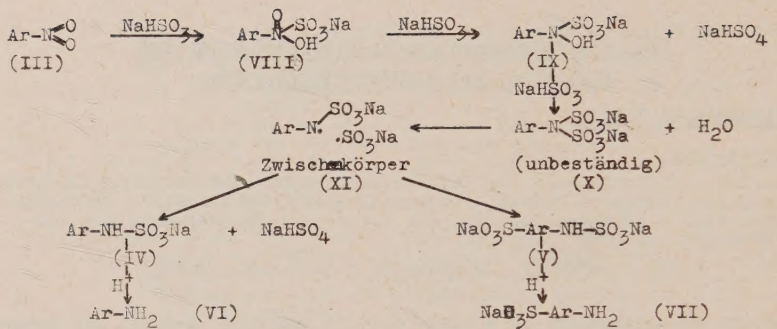
Seit über 50 Jahren findet auch das kräftiger wirkende Dithionit zur Reduktion von organischen Nitro- und Nitrosoverbindungen zu den entsprechenden Aminen Verwendung (Lit.5). Fast ausnahmslos wurden die Umsetzungen im Alkalischen ausgeführt. A.SEYEWETZ und BLOCH berichten 1906 zum ersten Mal über die Einwirkung von Natriumdithionit auf aromatische Nitroverbindungen im Neutralen und erhielten dabei unter Eintritt einer Sulfogruppe in das Molekül Natriumsalze von Sulfaminsäuren und Aminosulfosäuren.

Später bestätigten K.FLEISCHER und K.SCHRANZ (Lit.7) diesen Befund am Beispiel des 5-Nitro-acenaphthens. Außerdem berichtete H.BUCHERER über die Umsetzung von Nitrobenzol mit Natriumdithionit in Eisessig, wobei Acetanilid und Sulfanilsäure gebildet werden (Lit.8).

In neuester Zeit beobachteten F.G.FISCHER und J.ROCH (Lit.9) bei der Umsetzung von 5-Nitro-uracil mit Natriumdithionit in alkalischer Lösung ebenfalls den Eintritt einer Sulfogruppe in das Molekül unter Bildung von 5-Amino-uracilsulfosäure-4. Diese Beobachtung gab den Anstoß zu einer systematischen Untersuchung der Umsetzung von organischen Nitroverbindungen mit Natriumdithionit.

Die Bildung gleicher Endprodukte lassen zwischen der Bisulfit- und Dithionit-Umsetzung von Nitroverbindungen einen engen, bisher noch nicht klar genug erkannten Zusammenhang vermuten. Es ist daher anzunehmen, daß durch einen tieferen Einblick in den Reaktionsablauf der Umsetzung von Nitroverbingungen mit Bisulfit zugleich Erkenntnisse für die Dithionit-Umsetzung gewonnen werden. Von besonderen Interesse ist es zu wissen, in welchem Reaktionsstadium der Eintritt der Sulfogruppe in das Molekül stattfindet, wobei die N-Sulfurierung von der Kernsulfurierung, der PIRIA-Reaktion (bei Nitroaromaten), zu unterscheiden ist.

Ein Mechanismus der Reaktion zwischen aromatischen Nitroverbindungen und Bisulfit wurde erstmals von F.RASCHIG (Lit.10) in folgender Form angegeben:



F.RASCHIG untersuchte die Reaktionsabläufe durch Verfolgung des Sulfitverbrauches durch Jodtitration, des H^+-Ionenverbrauches durch Natronlaugetitration und der gebildeten Sulfatmenge durch Fällung als Benzidinsulfat. Ein Beweis für das Auftreten der Zwischenprodukte (VIII), (IX) und (X) ist in den RASCHIG'schen Versuchen nicht zu finden. Der Zwischenkörper (XI) ist ohnehin nur hypothetisch, um die Kernsulfurierung zu deuten. Die beiden Hauptprobleme der Reaktion, nämlich bei welchem Schritt der Reaktionsfolge die N-Sulfurierung und bei welchem die Kernsulfurierung eintritt, sind durch die zitierten Arbeiten nicht geklärt. Der Reaktionsverlauf war daher eingehender zu untersuchen, mit dem Ziel, diese Fragen zu beantworten.

Daran soll sich eine systematische Untersuchung der Umsetzung organischer Nitroverbindungen mit Dithionit anschließen. Ferner soll noch auf das Verhalten von in 5-Stellung nitrierten Uracilderivaten gegenüber Bisulfit und Dithionit näher eingegangen werden.

B.) Untersuchungen über den Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von Nitrobenzol mit Bisulfit.

1.) Die titrimetrische Verfolgung der Umsetzung und ihre Abhängigkeit vom P_H.

Im Prinzip ist der von F.RASCHIG eingeschlagene Weg, die Reaktion zwischen Nitroverbindungen und Bisulfit titrimetrisch zu verfolgen, richtig, denn durch Vergleich des Sulfitverbrauches, des H^+-Ionenverbrauches und der Sulfatbildung miteinander lassen sich bereits weitgehende Schlüsse über die Reaktionsfolge ziehen. Jedoch war es notwendig, die Methodik zu verbessern. Die Beschreibung dieser Versuche befindet sich im exp. Teil.

Der Hauptversuch zur titrimetrischen Verfolgung der Nitrobenzol-Reduktion mit Bisulfit wurde wie folgt ausgeführt:

100 ml einer 0,25 m methanolischen Nitrobenzol-Lösung und 125 ml einer sulfatfreien, 1,06 m Natriumbisulfit-Lösung, die zu 2/5 neutralisiert war, wurden vermischt und auf 250 ml aufgefüllt. Der unter Stickstoff gehaltenen Reaktionsmischung wurden von Zeit zu Zeit Proben von je 5 ml entnommen und der Sulfittiter jodometrisch, der Säuretiter alkalimetrisch und die Sulfatmenge nach der Benzidin-Methode (Lit.29) bestimmt.

In der Tabelle 1 sind die Titrationsergebnisse ausgewertet.

Die wichtigsten Ergebnisse der titrimetrischen Verfolgung sind die, daß von Beginn der Reaktion an eine Sulfatbildung einsetzt und daß weiterhin zu Anfang die H^+-Ionenkonzentration wesentlich langsamer abnimmt, als F.RASCHIG angibt. Diese Feststellungen stehen im Widerspruch zu der RASCHIG'schen Annahme, daß als erster Reaktionsschritt eine Bisulfit-Addition an die Nitrogruppe stattfindet. (Siehe dazu Reaktionsschema auf Seite

Reaktionsdauer in Std.	In 1/5 des Ansatzes		
	verbrauchte Milliäquivalente		entstandene Milliäquivalente Sulfat
	H^+-Ionen	Sulfitionen	
2	0,72	2,25	0,80
4	1,10	3,36	1,13
12	3,27	11,15	4,69
22	5,16	18,30	8,45
32	7,05	25,35	11,81
72	7,93	29,18	14,76
120	7,90	29,72	14,90

Tab.1: H^+-Ionenverbrauch, Sulfitverbrauch und entstandene Sulfatmenge beim Umsatz von Nitrobenzol mit Bisulfit, bei 20°.

2, (VIII)). Sie deuten vielmehr darauf hin, daß die Umsetzung durch eine Reduktion eingeleitet wird.

Nach Versuchen von F.RASCHIG und eigenen orientierenden Versuchen ist die Geschwindigkeit der Umsetzung vom Anteil des neutralisierten Bisulfits, also vom p_H, abhängig.

Diese p_H-Abhängigkeit wurde am Beispiel des m-nitrobenzolsulfosauren Natriums, das zwischen p_H 2,8 und 7,5 in gepufferter Lösung mit Bisulfit umgesetzt wurde, eingehend untersucht. Methodik und Meßergebnisse sind im experimentellen Teil ausführlich wiedergegeben.

Die Ausrechnung der Meßergebnisse zeigt, daß die Geschwindigkeit der Umsetzung durch eine Reaktion zweiter Ordnung bestimmt wird.

Für eine Reaktion zweiter Ordnung A + B ⟶ C + D + .. gilt bei ungleichen Anfangskonzentrationen der Reaktionspartner für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_2:

$$k_2 = \frac{1}{t(a-b)} \cdot \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

a = molare Anfangskonzentration der Nitroverbindung.
b = 1/3 der molaren Anfangskonzentration des Bisulfits.

Die Berechnung der k_2-Werte aus den Meßpunkten der Geschwindigkeitskurven nach dieser Gleichung ergibt eine zufriedenstellende Konstanz.
Zum Beispiel für p_H 7,0:

Reakt.-Dauer 12 Std.; Umsatz 43,1%; k_2 = 1,653; (k_1 = 0,047)
Reakt.-Dauer 24 Std.; Umsatz 63,5%; k_2 = 1,658; (k_1 = 0,042)
Reakt.-Dauer 52 Std.; Umsatz 85,0%; k_2 = 1,711; (k_1 = 0,036)
Reakt.-Dauer 100 Std.; Umsatz 96,2%; k_2 = 1,774; (k_1 = 0,033)

Mittel : k_2 = 1,699.

Zum Vergleich sind in Klammern die entsprechenden k_1-Werte für eine Reaktion erster Ordnung angegeben, die beträchtlich differieren.

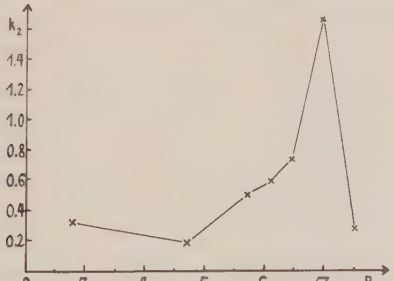
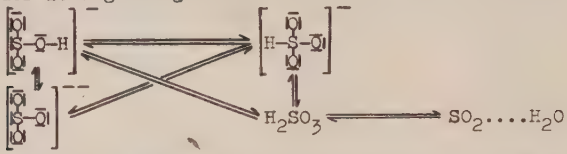


Abb.1: Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit vom p_H bei der Umsetzung von m-nitro-benzolsulfosaurem Natrium mit Bisulfit bei 30°.

Im Diagramm der Abb.1 ist k_2 in Abhängigkeit vom p_H aufgetragen. Die Reduktionsgeschwindigkeit besitzt bei p_H 7,0 ein ausgeprägtes Maximum. Eine Bisulfitlösung hat je nach Konzentration einen p_H von etwa 2,9 bis 3,1, während eine zu 2/5 neutralisierte je nach Konzentration einen p_H von etwa 6,8 bis 7,0 aufweist, der den optimalen Reduktionsbedingungen entspricht.

Die Ergebnisse der p_H-Abhängigkeit lassen sich durch Betrachtung folgender Ionengleichgewichte deuten:



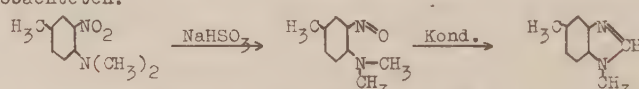
A.SIMON und K.WALDMANN (Lit.11) stellten durch ramanspektrographische Untersuchungen an wäßrigen Bisulfitlösungen die Existenz einer dem $H\text{-}SO_3^-$-Ion zukommenden S-H-Bindung sicher. Die Intensität der S-H-Frequenz (2530 cm^{-1}) nimmt mit steigendem p_H ab, was eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten der SO_3H^-- und SO_3^{--}-Ionen bedeutet.

Die mit steigendem p_H größer werdende Reduktionsgeschwindigkeit kann nicht auf die Zunahme der SO_3^{--}-Ionenkonzentration zurückgeführt werden, da oberhalb von p_H 7 die Reduktionsgeschwindigkeit stark abnimmt. Die gefundene p_H-Abhängigkeit deutet vielmehr darauf hin, daß das Bisulfition mit zunehmender Alkalität stärker reduzierend wirkt. Jedoch nimmt seine Konzentration mit steigender Alkalisierung nach obigem Gleichgewicht ab. Das Zusammenspiel dieser beiden Effekte, von denen der erste die Reduktionsgeschwindigkeit mit steigendem p_H erhöht und der zweite sie herabsetzt, führt zu einem Reduktionsoptimum bei p_H 7.

2.) Die Umsetzung von Nitrosobenzol mit Bisulfit.

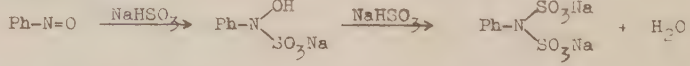
Wenn der erste Schritt der Reaktionsfolge bei der Umsetzung von Nitroverbindungen mit Bisulfit eine Reduktion ist, so wird als primäres Reaktionsprodukt eine Nitrosoverbindung oder eine damit gleichwertige Oxydationsstufe zu erwarten sein.

Hinweise dafür sind bereits in einer Arbeit von W.M.LAUER, M.M.SPRUNG und C.M.LANGKAMMERER (Lit.12) vorhanden, die beim Umsatz von 3-Nitro-4-dimethylamino-toluol mit Bisulfit die Bildung von 1,5-Dimethyl-benzimidazol beobachteten.



Die Umsetzung von Nitrosobenzol mit Bisulfit wurde daher untersucht. B.R.BRICK (Lit.13) reduzierte Nitrosobenzol mit Natriumbisulfit in der Siedehitze und erhielt nach Hydrolyse des Reaktionsgemisches mit Mineralsäure Anilin und Sulfanilsäure, also die gleichen Endprodukte, die bei der Reduktion von Nitrobenzol unter analogen Bedingungen entstehen. Über Zwischenprodukte berichtet er nichts.

In Vorversuchen zeigte sich, daß Nitrosobenzol bedeutend schneller als Nitrobenzol mit Bisulfit reagiert. In einer 0,0256 m, methanolisch-wäßrigen Nitrosobenzol-Lösung ist der Umsatz bei einer Reaktionstemperatur von 20° bereits nach vier Stunden praktisch vollständig. Es wirken zwei Mol Bisulfit auf ein Mol Nitrosobenzol ein, ohne daß eine wesentliche Sulfatbildung stattfindet. Bisulfit tritt also unter Addition und Kondensation in das Nitrosobenzol-Molekül ein. Als Reaktionsprodukt ist das Dinatriumsalz der Anilin-N-disulfosäure zu erwarten, das, ebenso wie das Dikaliumsalz, präparativ dargestellt wurde.

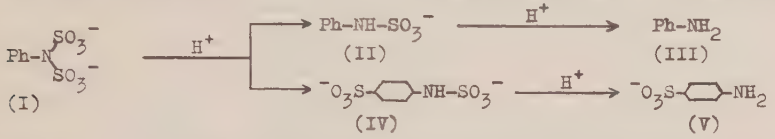


Der Umsatz zwischen Nitrosobenzol und Bisulfit ist also dem zwischen salpetriger Säure und Bisulfit, auf dem die Hydroxylamindarstellung von F.RASCHIG basiert, ganz analog.

Das $Ph\text{-}N(SO_3)_2^{--}$-Ion, das gegen Alkalien ziemlich resistent ist, spaltet

bei Hydrolyse mit 2n Salzsäure nicht etwa, wie man erwarten könnte, 2 Mol, sondern nur 1,34 Mol Sulfat ab. Als Endprodukte werden Anilin und Sulfanilsäure erhalten. Durch vorsichtige Hydrolyse im schwach Sauren zwischen p_H 3 und 6 ist eine partielle Hydrolyse (Abspaltung einer Sulfogruppe) zum $Ph-NH-SO_3^-$-Ion nicht zu erreichen. Jedoch können unter speziellen Bedingungen (siehe exp. Teil) bis zu 1,46 Mol Sulfat abgespalten werden.

Das Anilin-N-disulfosäure-Ion (I) verändert sich bei Gegenwart von H^+-Ionen in zwei Richtungen: Es spaltet entweder eine Sulfogruppe als Sulfat ab oder lagert diese in die p-Stellung des Kerns um (PIRIA-Reaktion). Die so entstehenden Phenyl-sulfaminsäure- (II) und p-Sulfo-phenyl-sulfaminsäure-Ionen (IV) werden weiter zu Anilin (III) und Sulfanilsäure (V) hydrolysiert.



Die Verschiebung einer Sulfogruppe in die p-Stellung oder, falls diese besetzt ist, in die o-Stellung des Kerns kann nur vom $Ph-N(SO_3)_2^{--}$-Ion (I) aus eintreten, da H.WEIL und E.MOSER (Lit.3) und später W.H.HUNTER und M.M.SPRUNG (Lit.14) zeigten, Daß Sulfaminsäuren vom Typ (II) durch saure Hydrolyse in wäßriger Lösung quantitativ in Amin und Schwefelsäure zerlegt werden. Die technisch angewandte Sulfanilsäuredarstellung findet ja unter ganz anderen Bedingungen statt.

Das Molverhältnis von Anilin zu Sulfanilsäure wurde bei der Nitrosobenzol-Umsetzung mit anschließender saurer Hydrolyse zu 1:1,35 bestimmt. In guter Übereinstimmung damit beträgt es bei der Nitrobenzol-Umsetzung unter analogen Bedingungen 1:1,27.

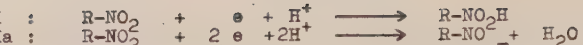
3.) Diskussion des Reaktionsverlaufes der Umsetzung von Nitrobenzol mit Bisulfit.

Additionsverbindungen, bei denen eine direkte Addition an eine Nitrogruppe stattgefunden hat und die sich wieder in die Komponenten zerlegen lassen, sind in der Literatur bisher nicht beschrieben. Theoretisch sind solche von Nitroverbindungen auch nicht zu erwarten. Formal enthält zwar die Nitrogruppe eine echte und eine semipolare Doppelbindung, aber der wirkliche Bindungszustand entspricht, bedingt durch Resonanz, dem, daß beide Sauerstoffatome gleichartig an das Stickstoffatom gebunden sind. Eine echte, zur Addition befähigte Doppelbindung liegt in der Nitrogruppe nicht vor.

Die angeführten Untersuchungen sprechen auch in keinem Punkt für eine Bisulfitaddition an die Nitrogruppe. Der erste Schritt der Reaktion besteht vielmehr darin, daß die Nitrogruppe zur Nitrosogruppe oder einer damit gleichwertigen Oxydationsstufe reduziert wird. Dafür sprechen:

a.) die Unmöglichkeit, ein Bisulfitaddukt einer Nitroverbindung präparativ darzustellen,
b.) die von Beginn der Reaktion einsetzende Sulfatbildung,
c.) die p_H-Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit,
d.) Die Bildung gleicher Endprodukte in annähernd gleichen Molverhältnissen bei der Nitro- und Nitrosobenzol-Reduktion.

Bei Untersuchungen über die polarographische Bestimmung von aromatischen Nitroverbindungen (Einfluß von Maximadämpfern auf die Strom-Spannungs-Kurve) konnten L.HOLLECK und H.J.EXNER (Lit.15) zeigen, daß die kathodische Reduktion, die unter Wasserstoffbeteiligung über sechs Ladungseinheiten pro Nitrogruppe verläuft, durch Elektronenübertragung auf die Nitrogruppe (Reduktion) eingeleitet wird, und nicht etwa durch eine ebenfalls denkbare Wasserstoffaddition. Die Primärreaktion, die im Sauren p_H-abhängig und oberhalb p_H 11 p_H-unabhängig verläuft, wird von den Autoren nach I für das saure Gebiet, wobei auch die Möglichkeit Ia diskutiert wird, und nach II für das alkalische Gebiet oberhalb p_H 11 formuliert.

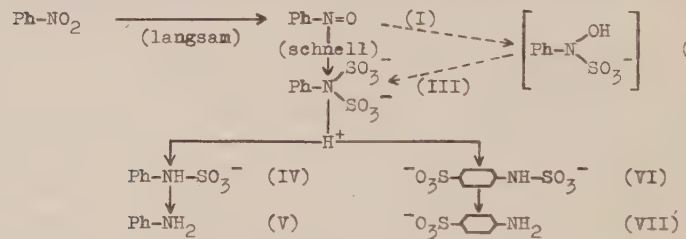


Sulfaminsäure- und Kernsulfosäure-Bildung (PIRIA-Reaktion) sind miteinander gekoppelt. Nach den vorliegenden Untersuchungen ist anzunehmen, daß die zu diesen Verbindungen führenden Reaktionsschritte von der Nitrosostufe aus über die Anilin-N-disulfosäure verlaufen. Die zum Teil stattfindende Verschiebung einer Sulfogruppe in den aromatischen Kern, die bei unbesetzter p-Stellung ausschließlich in diese erfolgt, dürfte durch intermolekulare Substitution zustande kommen und somit in Analogie zur FRIES'schen Verschiebung (Phenolester-Umlagerung), zur Diaryl-nitrosamin-Umlagerung und ähnlichen intermolekularen Umlagerungen stehen.

Es sind also bei der Reduktion von Nitrobenzol mit Bisulfit drei nebeneinander verlaufende Reaktionen zu unterscheiden:

1.) Die langsam verlaufende und geschwindigkeitsbestimmende Reduktion zur Nitrosostufe (I).
2.) Die wesentlich schneller verlaufende Umsetzung der Nitrosostufe mit Bisulfit, die zu Anilin-N-disulfosäure (III) führt.
3.) Die Veränderung der Anilin-N-disulfosäure (III) zu Phenyl-sulfaminsäure (IV) und p-Sulfo-phenyl-sulfaminsäure (VI), aus denen nach saurer Hydrolyse Anilin (V) und Sulfanilsäure (VII) erhalten werden.

Es ergibt sich also folgendes Reaktionsschema:



(Vergleiche dazu Reaktionsschema von F.RASCHIG, Seite 2).

C.) Umsetzung von Nitro- und Nitrosoverbindungen mit Dithionit.

Die Umsetzung von Nitroverbindungen mit Dithionit besitzt infolge ihrer wesentlich größeren Geschwindigkeit gegenüber der Bisulfit-Umsetzung präparativ erhebliches Interesse. Im Alkalischen werden überwiegend die entsprechenden Amine gebildet. Hingegen gelingt es im Neutralen, wie zuerst A.SEYEWETZ und BLOCH (Lit.6) zeigten, auch Sulfaminsäuren darzustellen, wobei jedoch daneben die Aminbildung nicht zu unterdrücken ist und als Konkurrenzreaktion in Kauf genommen werden muß.

1.) Aromatische Nitro-Kohlenwasserstoffe.
a.) Überprüfung der Versuche von A.SEYEWETZ und BLOCH.

A.SEYEWETZ und BLOCH (Lit.6) setzten aromatische Nitroverbindungen mit Natriumdithionit in Gegenwart von tertiärem Natriumphosphat um. Die Überprüfung ihrer Versuche an mehreren aromatischen Nitro-Kohlenwasserstoffen ergab, daß ihre Angaben in folgenden Punkten nicht zutreffen:

1.) Zur direkten Abscheidung des phenyl-sulfaminsauren Natriums aus der Reaktionslösung muß beim Umsatz von Nitrobenzol mit Dithionit die Konzentration der Reaktionspartner erhöht werden (siehe exp.Teil).
2.) Die Ausbeuten an Sulfaminsäuren stimmen nicht. Eine Übersicht darüber ist in Tabelle 2 gegeben.
3.) Als Hauptprodukt der Umsetzung von 1-Nitronaphtalin mit Dithionit entsteht nicht Naphthionsäure (1-Amino-naphthalinsulfosäure-4) sondern 1-Naphthyl-sulfaminsäure (45% !). PIRIA-Reaktion)Bildung von Naphthionsäure) tritt nur in relativ geringem Umfang ein (20%).

Nitroverbindung	Ausbeute an sulfaminsaurem Natrium	
	gefunden	nach **B.** und **B.**
Nitrobenzol	28 %	58 % x)
o-Nitrotoluol	36 %	18 %
m-Nitrotoluol	33 %	39 %
p-Nitrotoluol	33 %	keine Angabe
1-Nitronaphthalin	45 %	"sehr wenig"
Nitromesitylen	27 %	nicht untersucht

Tab.2: Sulfaminsäure-Ausbeuten bei der Umsetzung von aromatischen Nitro-Kohlenwasserstoffen mit Dithionit.
(x): Nach den Untersuchungsbefunden der Nitrobenzol-Umsetzung mit Bisulfit kann die Ausbeute maximal 44 % betragen, falls keine Aminbildung stattfände.)

Die Umsetzungsmethodik wurde verbessert (siehe exp. Teil) und außerdem gezeigt, daß ein Phosphatzusatz nicht erforderlich ist, da ohne denselben die gleichen Sulfaminsäure-Ausbeuten erhalten werden.

In der Umsetzung von aromatischen Nitro-Kohlenwasserstoffen mit Dithionit im Neutralen ist eine präparative Methode gegeben, die es erlaubt, bequem und schnell Natriumsalze von Aryl-sulfaminsäuren herzustellen.

b.) Quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte.

Untersucht wurden Nitrobenzol, o-, m-, p-Nitrotoluol, Nitromesitylen und 1-Nitronaphthalin. Bezüglich der analytischen Methodik sei auf den experimentellen Teil verwiesen.

Die Mengenverhältnisse der entstehenden Reaktionsprodukte, Amin, Sulfaminsäure und Aminosulfosäure, sind vom Reaktionsmedium und vor allem von dessen p_H abhängig. Die Umsetzungsbedingungen wurden daher variiert und zwar:

(a) Umsetzung nach Angaben von A.SEYEWETZ und BLOCH (Lit.6), p_H etwa 5 bis 6.
(b) Umsetzung wie unter (a), nur wurde die erforderliche Dithionitmenge in kleinen Portionen zugegeben.
(c) Umsetzung ohne Gegenwart von Phosphat, p_H etwa 5 bis 6.
(d) Umsetzung bei p_H 7. Die Pufferung erfolgte mit tert. Natriumphosphat.
(e) Umsetzung in 50%igem Äthanol (ohne Phosphat).
(f) Umsetzung im Natron-alkalischen.
(g) Umsetzung im Natron-alkalischen bei Gegenwart von Phosphat.
(h) Umsetzung in 50%igem, natron-alkalischem Äthanol.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der analytischen Untersuchungen angeführt.

Nitroverbindung	Reaktions-bedingung	Ausbeute in % an		
		Amin	Sulfaminsre.	Aminosulfosre.
Nitrobenzol	(a)	25,4	29,9	39,4
	(b)	24,8	29,2	-
	(c)	26,4	28,5	39,6
	(d)	25,2	30,3	38,0
	(e)	21,0	21,6	53,0
	(f)	48,8	20,2	19,9
	(g)	49,5	-	-
	(h)	55,3	19,1	-
o-Nitrotoluol	(a)	27,5	37,3	28,0
	(c)	28,9	36,6	28,2
	(f)	77,7	10,4	9,2
m-Nitrotoluol	(a)	30,3	31,7	37,2
	(c)	29,9	32,4	37,5
	(f)	52,7	25,1	17,7
p-Nitrotoluol	(a)	28,5	35,0	26,7
	(c)	26,9	34,1	27,1
	(f)	60,3	17,1	15,5
Nitromesitylen	(a)	69,7	28,1	0,0
1-Nitronaphthalin	(c)	33,1	46,3	-

Tab.3: Ausbeuten an Amin, Sulfaminsäure und Amino-sulfosäure bei Umsetzung von aromatischen Nitro-Kohlenwasserstoffen mit Dithionit unter verschiedenen Bedingungen.

Es werden also zwischen $p_H 5$ und 7 optimale Sulfaminsäure-Ausbeuten und im Alkalischen die besten Amin-Ausbeuten erhalten. Die analytischen Befunde bestätigen, in guter Übereinstimmung mit den präparativen, die Unstimmigkeiten der Angaben von A.SEXEWETZ und BLOCH (Lit.6).

Parallel zur Sulfaminsäure-Bildung findet auch die PIRIA-Reaktion zwischen $P_H 5$ und 7 in maximalem Umfang statt. Der Eintritt der Sulfogruppe erfolgt in die p-Stellung oder, falls diese besetzt ist, in die o-Stellung zur Aminogruppe.

Am Beispiel des Nitromesitylens wurde gezeigt, daß, wenn die p- und beide o-Stellungen besetzt sind, die PIRIA-Reaktion nicht eintritt, sondern ausschließlich Amin und Sulfaminsäure gebildet werden.

2.) Umsetzung von Nitrosobenzol mit Dithionit.

Nitrosobenzol läßt sich in wäßrigem Medium oberhalb seines Schmelzpunktes oder in methanolisch-wäßriger Lösung bei 30° bis 40° glatt mit Dithionit zur Reaktion bringen. Die Umsetzungen wurden analytisch untersucht und dabei gefunden, daß die Verhältnisse der Ausbeuten an Anilin, Phenyl-sulfaminsäure und Sulfanilsäure größenordnungsmäßig mit denen der Nitrobenzol-Umsetzung übereinstimmen (siehe Tab.4).

Umsetzungsmedium	Ausbeute in % an		
	Anilin	Ph-Sulfaminsre.	Sulfanilsre.
Wasser	27,0	30,8	31,4
Methanol-Wasser 1:1	26,1	28,4	33,0

Tab.4: Umsetzung von Nitrosobenzol mit Dithionit.

Es fällt auf, daß bei der Umsetzung etwa 10 bis 12 % Azobenzol entstehen, dessen Bildung so zu erklären ist, daß sich Anilin mit noch nicht umgesetztem Nitrosobenzol, solange dessen Konzentration noch relativ groß ist, zu Azobenzol vereinigt. Die weitere Reduktion desselben wird offenbar zwischen p_H 5 und 7 durch Dithionit nicht erreicht.

3.) Umsetzung von aliphatischen Nitro-Kohlenwasserstoffen mit Dithionit.

Als Beispiele für aliphatische Nitro-Kohlenwasserstoffe wurden die Umsetzungen von Nitromethan und Phenyl-nitromethan mit Dithionit untersucht. Die Phenyl-nitromethan-Umsetzung liefert nicht das Natriumsalz sondern das Benzylaminsalz der Benzylsulfaminsäure, welches schwerer löslich ist.

Bei der Nitromethan-Umsetzung wird infolge ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse weder das Natriumsalz noch das Methylaminsalz der Methylsulfaminsäure direkt aus der Reaktionslösung erhalten. Nach Neutralisation mit Soda und Eindampfen zur Trockene läßt sich aber Natrium-methyl-sulfaminat aus dem Rückstand isolieren.

Bei beiden Umsetzungen liegen die Ausbeuten an Sulfaminsäure zwischen 27 und 30 %. Daneben werden die entsprechenden Amine gebildet.

Aliphatische Sulfaminsäuren sind gegen saure Hydrolyse auffällig beständiger als aromatische. Sie stehen in dieser Beziehung der Amidosulfonsäure nahe. Während aromatische Sulfaminsäuren in siedender 2n Salzsäure fast augenblicklich hydrolysieren, benötigt man bei aliphatischen dazu etwa 10 bis 15 Minuten. Dieser Effekt ist zu erwarten, da die Phenylgruppe die polare N-S-Bindung mehr auflockert als eine Alkylgruppe. Eine Klassifizierung der Sulfaminsäuren nach ihrer Stabilität geben C.D.HURD und N.KHARASCH (Lit.16).

4.) Umsetzung von Nitrophenolen und Nitranilinen mit Dithionit.

Die Umsetzungen von o-,m-,p-Nitrophenol, p-Nitroanisol, m- und p-Nitroanilin mit Dithionit wurden analytisch untersucht. Die Arbeitsmethoden sind im exp. Teil beschrieben, die Ergebnisse in Tab. 5 zusammengefaßt.

Von den Nitrophenol- und Nitranilin-Umsetzungen mit Dithionit ordnen sich nur die der m-Verbindungen in die Reihe der aromatischen Nitro-Kohlenwasserstoffe ein. Beim o-Nitrophenol und noch ausgeprägter beim p-Nitrophenol und p-Nitranilin entsteht nur in geringem Umfang Sulfaminsäure und Aminosulfosäure und es überwiegt im Neutralen als auch im Alkalischen die Aminbildung bei weitem. Wird jedoch z.B. die Oxygruppe des p-Nitrophenols methyliert (p-Nitroanisol), so findet die Sulfaminsäure-Bildung und auch die PIRIA-Reaktion wieder in annähernd den aromatischen Nitro-Kohlenwasserstoffen entsprechendem Umfang statt.

Nitroverbindung	Reaktions-bedingung x)	Ausbeute in % an		
		Amin	Sulfaminsre.	Aminosulfosre.
m-Nitrophenol	(a)	28,8	37,6	31,2
	(c)	27,6	36,9	32,4
	(f)	72,8	10,4	14,4
o-Nitrophenol	(c)	66,1	12,5	-
	(f)	80,4	-	-
p-Nitrophenol	(a)	85,7	4,5	7,0
	(c)	83,4	5,1	6,6
	(f)	92,6	2,2	5,0
p-Nitroanisol	(c)	50,0	24,4	-
	(f)	77,8	-	-
m-Nitranilin	(c)	25,5	27,8	46,9
	(f)	64,9	12,3	22,8
p-Nitranilin	(c)	70,3	13,5	-
	(f)	79,3	9,4	-

Tab.5: Ausbeuten an Amin, Sulfaminsäure und Aminosulfosäure bei der Umsetzung von Nitrophenolen und Nitranilinen mit Dithionit unter verschiedenen Bedingungen.

(x) Zusammenstellung der Reaktionsbedingungen befindet sich auf Seite 7).

Präparativ lohnende Ausbeuten an Sulfaminsäuren liefern nur die Dithionit-Umsetzungen der m-Verbindungen. Das m-oxyphenyl-sulfaminsaure Natrium wurde z.B. präparativ mit einer Ausbeute von 28% dargestellt.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß durch Umsetzung der Nitrophenole mit Dithionit in natron-alkalischer Lösung bequem und schnell Aminophenole, die sich in sehr reiner Form direkt aus dem Reaktionsgemisch abscheiden, in guter Ausbeute erhalten werden.

5.) Diskussion der Ergebnisse der Umsetzung von Nitroverbindungen mit Dithionit.

Als Reaktionsprodukte entstehen bei der Einwirkung von Bisulfit und Dithionit auf Nitroverbindungen Sulfaminsäuren und bei aromatischen daneben auch Aminosulfosäuren. Die Dithionit-Einwirkung führt außerdem noch zu den entsprechenden Aminen. Beide Reduktionsmittel erzeugen zwischen p_H 5 und 7 optimale Sulfaminsäure-Ausbeuten und, damit gekoppelt, auch in maximalem Umfang PIRIA-Reaktion.

Diese Parallelen führen zu dem Schluß, daß auch bei der Umsetzung von Nitroverbindungen mit Dithionit der Eintritt der Sulfogruppe in das Molekül, von der Nitrososstufe ausgehend, durch Bisulfit erfolgt. (Siehe Reaktionsschema auf Seite 6).

Zum besseren Verständnis dessen soll eine Betrachtung über das Dithionition eingeschaltet werden. Dem Dithionition kommt die symmetrische Formel $O_2S\text{-}SO_2^{--}$ zu, die schon 1903 von J.MEYER und C.ENGLER (Lit.17) vorgeschlagen, abererst in neuerer Zeit auf präparativem Weg durch H.STAMM und M.GOEHRING (Lit.18) wahrscheinlich gemacht und erst 1949 von A.SIMON und H.KÜCHLER (Lit.19) durch raman-spektrographische Untersuchungen exakt bestätigt wurde.

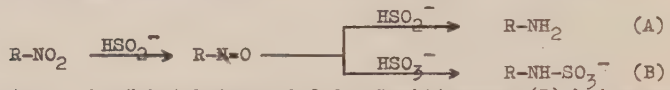
In wäßriger Lösung wird das Dithionition hydrolytisch bis zu einem Gleichgewicht in Sulfoxylat- und Bisulfitionen aufgespalten (Lit.18) nach:

$$S_2O_4^{--} + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + HSO_2^-$$

Hinweise dafür sind bereits seit langer Zeit durch die Umsetzung von Dithionit mit Formaldehyd bekannt, die zu Oxy-methansulfosäure (entstanden aus Bisulfit und Formaldehyd) und Oxy-methansulfinsäure (entstanden aus Sulfoxylat und Formaldehyd) führt (Lit.20). Ferner erhielten R.SCHOLDER und G.DENK (Lit.21) aus schwach alkalischer Natriumdithionit-Lösung mit Kobalt-(II)-Ionen ein schwer lösliches Kobalt(II)-salz der Sulfoxylsäure. Außerdem spricht auch die bisher in der Literatur nicht verzeichnete Beobachtung, daß wäßrige Natriumdithionit-Lösungen einen p_H von etwa 5 bis 6 besitzen, dafür. Fände nur eine Dissoziation in Na^+- und $S_2O_4^{--}$-Ionen statt, so müßten die Lösungen etwa einen p_H von mindestens 9 haben, da die dithionige Säure sicher nicht stärker ist als die schweflige Säure.

Durch das stärker als Bisulfit reduzierende Sulfoxylat wird der erste, nur Nitrosostufe führende, geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt schneller besorgt. Sulfoxylat wird dabei zu Bisulfit oxydiert. Die Sulfoxylationen sind auch für die zum Teil eintretende Weiterreduktion der Nitrosostufe zum Amin verantwortlich.

Der Reaktionsverlauf der Umsetzung von Nitroverbindungen mit Dithionit läßt sich demnach schematisch folgendermaßen darstellen:



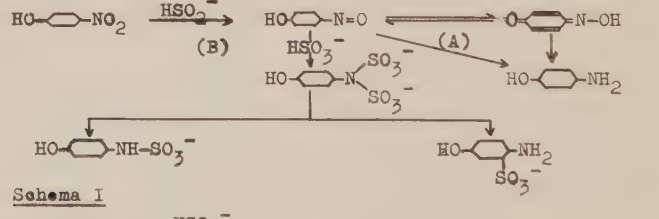
(Es ist zu berücksichtigen, daß der Reaktionsweg (B) bei aromatischen Nitroverbindungen außerdem zu Amino-sulfosäuren führt).

Da mit steigendem p_H die Sulfoxylationen stärker reduzierend wirken und zugleich die Konzentration der Bisulfitionen nach dem Gleichgewicht auf Seite 4 abnimmt, besitzt im Alkalischen der Reaktionsweg (A) (Aminbildung) gegenüber (B) den Vorrang.

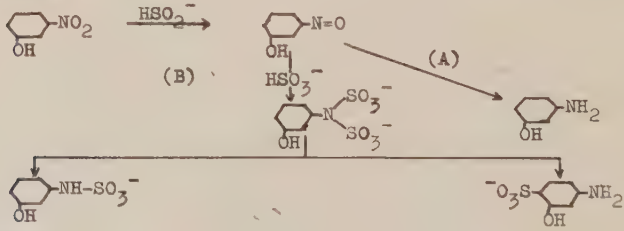
Im p- und o-Nitrophenol, sowie im p-Nitranilin wurden Verbindungen aufgefunden, die auch zwischen p_H 5 und 7 nur wenig Sulfaminsäuren und Aminosulfosäuren bilden, sondern im der Hauptsache zu Aminen reduziert werden. Bei allen drei Verbindungen haben die für den Eintritt der Sulfogruppe wichtigen Nitrosostufen die Möglichkeit, sich zu chinoiden Isonitrosoverbindungen zu isomerisieren. Chinoide Systeme werden aber allgemein durch Dithionit leicht unter Rückbildung aromatischer hydriert und dadurch die Isonitrosoverbindungen durch Übergang in Hydroxylamin-Derivate abgefangen, die unter Umständen auch isoliert werden können (Lit.22), in der Regel aber zu Aminen weiterreduziert werden.

Demnach ist also für Sulfaminsäure-Bildung und PIRIA-Reaktion neben dem P_H des Reaktionsmediums die Nitrosostufe und besonders deren Konstitution von ausschlaggebender Bedeutung. Die Sulfaminsäure-Ausbeute ist dann am besten, wenn die Nitroso-Zwischenstufe keine Isomerisierungsmöglichkeit zur Isonitrosoverbindung besitzt.

Für die Umsetzungen von Nitrophenolen und Nitranilinen mit Dithionit lassen sich also folgende Reaktionsschemenaufstellen, von denen das Schema I, in dem der Reaktionsweg (A) bei jedem p_H überwiegt, für Verbindungen mit isomerisierbarer Nitrosostufe, und das Schema II, in dem der Reaktionsweg (B) zwischen P_H 5 und 7 und (A) oberhalb von p_H 7 überwiegt, für solche mit nicht isomerisierbarer Nitrosostufe gilt.

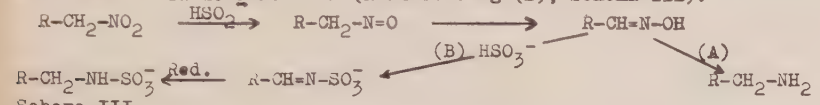


Schema I



Schema II

Aliphatische Nitroverbindungen, z.B. Nitromethan und Phenyl-nitromethan, hingegen, deren Nitrosostufe sich ebenfalls zur Isonitrosoverbindung isomerisieren kann, bilden jedoch mit 27 bis 30 % Ausbeute Sulfaminsäuren. Da aliphatische Isonitrosoverbindungen (Oxime) ein geringeres Oxydationspotential besitzen als die chinoiden, werden sie nicht so schnell zu Aminen reduziert (Reaktionsweg (A), Schema III), sondern haben teilweise Gelegenheit, mit Bisulfit zu kondensieren (Reaktionsweg (B), Schema III).



Schema III

D.) Umsetzung von in 5-Stellung nitrierten Uracil-Derivaten mit Bisulfit und Dithionit.

1.) Umsetzung von 5-Nitro-uracil mit Natriumbisulfit.

Bei Reduktion von 5-Nitro-uracil mit Natriumdithionit im Neutralen erhält man ein kristallisiertes Zwischenprodukt. Die Untersuchung dieser Verbindung ergab, daß es sich um eine 5-Nitro-uracil-Natriumbisulfit-Additionsverbindung handelt, die man noch leichter und in besserer Ausbeute aus 5-Nitro-uracil und einer konzentrierten Natriumbisulfit-Lösung in Form von farblosen, verfilzten Nadeln herstellen kann. Die aus Wasser umkristallisierbare Substanz wirkt in wäßriger Lösung reduzierend und gibt beim Ansäuern mit Mineralsäure unter Rückbildung von 5-Nitro-uracil Schwefeldioxyd ab. Die Analyse ergibt die summarische Zusammensetzung $C_4H_3O_7N_3SNa_2$. Es handelt sich also um ein Addukt des Natriumsalzes vom 5-Nitro-uracil mit Natriumbisulfit im molaren Verhältnis von 1:1.

Andere Uracil-Derivate, wie Uracil und 4-Methyluracil, sowie andere 5-Nitro-uracil-Derivate, wie 1,3-Dimethyl-5-nitro-uracil und 4-Methyl-5-nitro-uracil bilden keine Bisulfitaddukte.

Um daher Hinweise auf die Struktur der chemisch sehr ähnlichen Verbindungen 5-Nitro-uracil und 4-Methyl-5-nitro-uracil zu erhalten, wurden ihre UV-Absorptionskurven aufgenommen (Abb.2). Für den anomalen UV-Absorptionsunterschied ist die Nitrogruppe verantwortlich, wie ein Vergleich mit den UV-Absorptionen der entsprechenden Aminoverbindungen zeigt (Abb.3). (Die UV-Absorption des 5-Amino-uracils wurde der Literatur entnommen (Lit.23) und die des 4-Methyl-5-amino-uracils selbst aufgenommen).

Der präparative Befund, daß zwischen 4-Methyl-5-nitro-uracil und Natriumbisulfit kein Umsatz stattfindet, wurde durch Aufnahme der UV-Absorption in Gegenwart von Bisulfit gesichert, denn die UV-Absorptionskurve des 4-Methyl-5-nitro-uracils wird durch Bisulfit kaum beeinflußt. Hingegen wird die Absorptionskurve des 5-Nitro-uracils durch Bisulfit infolge der Adduktbildung völlig verändert. (Siehe Abb.4; zum Vergleich sind die Absorptionen der Verbindungen bei p_H 3 in Bisulfitfreier Lösung eingezeichnet).

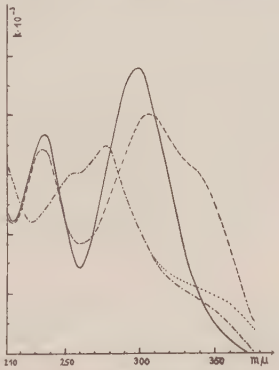


Abb.2: UV-Absorption von
1.) 5-Nitro-uracil
—— bei p_H3;----bei p_H7.
2.) 4-Methyl-5-nitro-uracil
-·-·- bei p_H3;·····bei p_H7.

2.) Umsetzung von in 5-Stellung nitrierten Uracil-Derivaten mit Dithionit.

Wie F.G.FISCHER und J.ROCH (Lit.9) fanden, führt jedoch die Umsetzung von 5-Nitro-uracil mit Dithionit im Natron-alkalischen zu 5-Amino-uracil-sulfosäure-4, die in rund 90%iger Ausbeute erhalten wird. Bei anderen 5-Nitro-uracil-Derivaten, wie 4-Methyl-5-nitro-uracil und 1,3-Dimethyl-5-nitro-uracil, konnten weder bei der Dithionit-Umsetzung im Neutralen noch im Alkalischen schwefelhaltige Reaktionsprodukte isoliert werden.

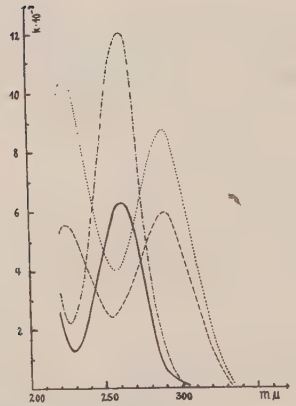


Abb.3: UV-Absorption von
1.) 5-Amino-uracil
–·–·– bei $p_H 3$; ····· bei $p_H 7$.
2.) 4-Methyl-5-amino-uracil
—— bei $p_H 1$; ---- bei $p_H 7$.

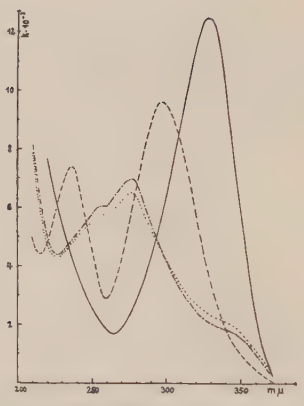


Abb.4: UV-Absorption von
1.) 5-Nitro-uracil
—— in Gegenwart v. $NaHSO_3$; ---- bei $p_H 3$.
2.) 4-Methyl-5-nitro-uracil
····· in Gegenwart v. $NaHSO_3$; –·–·– bei $p_H 3$.

5-Nitro-uracil nimmt von allen untersuchten, in 5-Stellung nitrierten Uracil-Derivaten eine Ausnahmestellung ein. Die stark unterschiedliche UV-Absorption zwischen 5-Nitro-uracil und 4-Methyl-5-nitro-uracil läßt einen Strukturunterschied zwischen beiden vermuten.

Das Bisulfitaddukt des 5-Nitro-uracils kommt vermutlich durch Addition an die 4,5-Doppelbindung, die durch die Nitrogruppe aktiviert ist, zustande. Eine Parallelreaktion findet man in der Umsetzung von α-Nitro-alkenen mit Bisulfit (Lit.24). Nach vorliegenden Versuchen ist es unwahrscheinlich, daß der Eintritt der Sulfogruppe in das Molekül bei der Umsetzung von 5-Nitro-uracil mit Dithionit im Natron-alkalischen im Sinne einer PIRIA-Reaktion über das Stickstoffatom erfolgt, sondern es ist vielmehr anzunehmen, daß auch hier die Sulfogruppe durch Bisulfitaddition an die 4,5-Doppelbindung nach etwa folgendem Schema in das Molekül eintritt:

Nach diesem Reaktionsschema kann natürlich bei der Reduktion von 4-Methyl-5-nitro-uracil mit Dithionit keine Sulfogruppe in das Molekül eintreten. Für das Versagen einer Bisulfitaddition an die 4,5-Doppelbindung können sterische Gründe angeführt werden.

II.) Zusammenfassung.

1.) Für den Reaktionsablauf der Umsetzung von aromatischen Nitroverbindungen mit Bisulfit, die zu Sulfaminsäuren und Amino-sulfosäuren führt, wird auf Grund der Versuche der vorliegenden Arbeit ein Reaktionsschema angegeben. Das Bisulfition wird, entgegen älteren Auffassungen, nicht an die Nitrogruppe zu einer faßbaren Verbindung addiert, sondern es reduziert diese zur Nitrosostufe.

2.) Die p_H-Abhängigkeit der Geschwindigkeit dieser Reaktion, die eine Reaktion II. Ordnung darstellt, wird angegeben. Das Geschwindigkeitsoptimum liegt bei p_H 7.

3.) Die Umsetzung von Nitrosobenzol mit Bisulfit, die der Umsetzung von salpetriger Säure mit Bisulfit analog verläuft, führt zu Anilin-N-disulfosäure. die präparative Darstellung deren Natrium- und Kaliumsalz wird beschrieben.

4.) Es wird gezeigt, daß der Ausgangspunkt der Kernsulfurierung (PIRIA-Reaktion) bei der Reaktion von aromatischen Nitroverbindungen mit Bisulfit das $Ar\text{-}N(SO_3)_2^{--}$-Ion ist.

5.) Ältere Arbeiten auf dem Gebiet der Reduktion von aromatischen Nitro-Kohlenwasserstoffen mit Dithionit wurden berichtigt und methodisch verbessert. Ferner wurde auf Grund zahlreicher Versuche eine enge Verwandtschaft der Dithionit- mit der Bisulfit-Reduktion von Nitroverbindungen nachgewiesen.
Gegenüber der Bisulfit-Umsetzung bedingt die größere Reduktionskraft des Sulfoxylations (siehe Seite 9/10) eine wesentlich größere Umsetzungsgeschwindigkeit. Jedoch muß dafür eine etwas geringere Sulfaminsäure-Ausbeute infolge einer Konkurrenzreaktion, die in der Weiterreduktion der Nitrosostufe zum Amin besteht, in Kauf genommen werden.

6.) Es wird gezeigt, daß die Sulfaminsäure-Ausbeute der Umsetzung von Nitroverbindungen mit Dithionit von zwei Faktoren abhängig ist:
   a.) Vom p_H, wobei zwischen p_H 5 und 7 die besten Ausbeuten erzielt werden.
   b.) Von der Konstitution der Nitrosozwischenstufe. Hat diese Isomerisierungsmöglichkeit zur Isonitrosoverbindung, so hat die Weiterreduktion zum Amin vor der Sulfaminsäure-Bildung bei weitem den Vorrang.

7.) Es wird eine 5-Nitro-uracil-Natriumbisulfit-Additionsverbindung dargestellt, die jedoch nicht als Beispiel eines Adduktes einer Nitrogruppe mit Natriumbisulfit aufzufassen ist.

8.) Der Eintritt einer Sulfogruppe in das Molekül bei der Umsetzung von 5-Nitro-uracil mit Dithionit im Alkalischen zu 5-Amino-uracil-sulfosäure-4 findet nicht im Sinne einer PIRIA-Reaktion über das Stickstoffatom statt, sondern vermutlich über eine Bisulfitaddition an die 4,5-Doppelbindung.

III.) Experimenteller Teil.

A.) Ausgangssubstanzen.

Die verwendeten Nitroverbindungen waren frisch destillierte, bzw. umkristallisierte Handelprodukte. Selbst dargestellt wurden folgende:
m-Nitro-benzolsulfosaures Natrium nach K.ELBS und TH.WOHLFAHRT (Lit.25) aus Nitrobenzol durch Sulfurierung. Das Rohprodukt wird zur Reinigung zweimal aus Äthanol umkristallisiert und i.V. bei 80° getrocknet.
Na-Bestimmung: ber. 10,22 %, gef. 10,13 %.
Nitromesitylen aus Mesitylen durch Nitrierung nach G.POWELL und F.R.JOHNSON (Lit. 26). F.P. 43,5°.
p-Nitro-anisol durch Methylierung von p-Nitrophenol mit Dimethylsulfat.F.P.54°.
5-Nitro-uracil aus Uracil durch Nitrierung mit Salpetersäure (d. 1,5) nach T.B.JOHNSON und I.MATSUO (Lit.27). Das Rohprodukt wurde durch Behandlung mit Kohle und durch Umkristallisation aus Wasser gereinigt.
1,3-Dimethyl-5-nitro-uracil aus 5-Nitro-uracil durch Methylierung mit Dimethylsulfat. F.P. 148°.
Nitrosobenzol aus Nitrobenzol nach G.H.COLEMAN, C.M.McCLOSKEY und F.A.STUART (Lit.28). Vor Gebrauch wurde es aus Methanol umkristallisiert.
Bisulfitlösungen: Sulfatfreie Bisulfitlösungen wurden in einer unter Stickstoff gehaltenen Apparatur durch Einleiten von Schwefeldioxyd bis zur berechneten Gewichtszunahme in sulfatfreie Natronlauge, bzw. Kalilauge, hergestellt. der Sulfitgehalt wurde durch Jodtitration und die Acidität durch Natronlaugetitration nach einer weiter unten beschriebenen Methode bestimmt.
Dithionitpräparate: Es wurden nur hochprozentige Präparate der Firmen RIEDEL DE HAËN, Seelze, und MERCK, Darmstadt, verwendet, mit dem Vermerk: "Für analytische Zwecke".

Für die Aufnahmen der UV-Absorptionsspektren von 5-Nitro-uracil, 4-Methyl-5-nitro-uracil und 4-Methyl-5-amino-uracil wurden analysenreine Substanzen verwendet.

B.) Titrationsversuche über die Nitrobenzol-Reduktion mit Bisulfit.

1.) Die Bisulfit-Titration mit Natronlauge.

Bei der Überprüfung der RASCHIG'schen Bisulfittitration mit Phenolphthalein gegen NaOH zeigten sich beträchtliche Streuungen, da der Umschlagspunkt des Indikators nicht scharf zu erkennen war (Fehler bis 1,4 %).

Oxydiert man das Bisulfit mit Wasserstoff-peroxyd zu Bisulfat und titriert dann mit 0,1n NaOH, so erhält man einen sehr viel scharferen Umschlagspunkt. Außerdem liegt der NaOH-Verbrauch um etwa 1,9% höher als bei der direkten Titration des Bisulfits.

Um aber eine eventuell störende Acidifizierung der Reaktionslösung zu vermeiden, wurde zunächst das Bisulfit bis zum soeben beginnenden Umschlag des Phenolphthaleins titriert, dann die Oxydation mit Wasserstoff-peroxyd vorgenommen und anschließend zu Ende titriert.

5 ml einer etwa 0,4-molaren Bisulfitlösung verbrauchten z.B. bis zum beginnenden Umschlag des Phenolphthaleins 20,9 ml, nach Oxydation zusätzlich 0,4 ml, insgesamt 21,3 ml 0,1n NaOH. Die durch weitere Titrationen ermittelte Fehlerbreite dieser Methode beträgt 0,4%. Es werden also genaue und unter sich gut übereinstimmende Resultate erhalten.

2.) Die Sulfatbestimmung.

a.) Benzidin-Methode.

Zur Bestimmung der durch die Reaktion gebildeten Sulfatmenge wurde die von F.RASCHIG empfohlene Benzidin-Methode in der Ausführungsform von C.FRIEDHEIM und O.NYDEGGER (Lit.29) herangezogen. Die Überprüfung der Methode in Gegenwart von Bisulfit lieferte zufriedenstellende Ergebnisse (Abweichungen von höchstens ± 0,5%).

b.) Bestimmung als $BaSO_4$ nach einer Differenzmethode.

Ein Versuch, Sulfat neben Sulfit in der Kälte als $BaSO_4$ zu bestimmen, gelang nicht, da der Niederschlag schwer zu filtrieren ist. Die Fällung wurde daher in der Siedehitze ausgeführt, wobei jedoch nach Neutralisation zuvor das Sulfit mit Wasserstoff-peroxyd zu Sulfat oxydiert werden mußte. Von der Gesamtsulfatmenge wurde die durch Jodtitration ermittelte Sulfitmenge

abgezogen. Die Fehlerbreite dieser Methode ist besonders bei kleinen Sulfatmengen relativ groß.

3.) Orientierungsversuche über Reduktionsbedingungen.

Um die Reduktion des Nitrobenzols in einer homogenen wäßrig-methanolischen Lösung vorzunehmen, kann man bis zu 10 ml einer 0,25 m Nitrobenzol-Lösung in 80%igem Methanol bis zu 25 ml einer 0,5 m Bisulfitlösung zusetzen.

In vier Versuchen wurde das Molverhältnis Nitrobenzol zu Bisulfit und der Anteil des neutralisierten Bisulfits variiert. Der Bisulfitverbrauch wurde durch Jodtitration bestimmt und daraus der Nitrobenzol-Umsatz errechnet (Ergebnisse in der Tabelle 6).

Reaktions-		Molverhältnis	vom Bisulfit neutra-	umgesetztes
Dauer	Temp.	Nitrob.:Bisulfit	lisierter Anteil	Nitrobenzol
5 Tg.	20°	1 : 3	0	58,0 %
5 Tg.	20°	1 : 5	0	62,5 %
5 Tg.	20°	1 : 4	1/4	87,5 %
5 Tg.	20°	1 : 5	2/5	98,0 %

Tab.6: Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Bisulfitverbrauches vom molaren Verhältnis Nitrobenzol zu Bisulfit und vom Anteil des neutralisierten Bisulfits.

4.) Ausführungsform und Ergebnisse der Titrationsversuche.

100 ml einer 0,25m methanolischen Nitrobenzol-Lösung wurden mit 125 ml einer etwa 1m sulfatfreien Natriumbisulfit-Lösung, die zu 2/5 neutralisiert war, versetzt und in einem Meßkolben auf 250 ml aufgefüllt. Die Reaktionslösung wurde unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten und für die einzelnen Titrationen Proben zu je 5 ml entnommen. Sofort nach dem Vermischen der Reaktionspartner wurde eine Nullbestimmung ausgeführt, auf die die folgenden Bestimmungen bezogen wurden. Die entnommenen Proben wurden zu einer vorgelegten Menge überschüssiger 0,1n Jodlösung gegeben und mit 0,1n Thiosulfatlösung zurücktitriert. Die Ergebnisse von drei Reduktionsversuchen sind in der Tabelle 7 wiedergegeben. Bei Versuch 3 wurde die Sulfatbestimmung nach der Differenzmethode ausgeführt.

Reakt.-	vorgelegte	Verbrauch an		0,1n NaOH-Verbr.für		
dauer	0,1n Jodl.	0,1n $Na_2S_2O_3$	0,1n Jodl.	Säuretiter	Sulfat	
in Std.	in ml	in ml	in ml	in ml	in ml	
Versuch 1:						
0	75,0	23,4	51,6	15,74	-	
10	50,0	8,0	42,0	13,30	4,08	
24	50,0	16,7	33,3	10,53	8,50	
100	25,0	3,05	21,95	7,88	14,88	
Versuch 2:						
0	75,0	23,60	51,40	15,95	-	
2	75,0	25,85	49,15	15,23	0,80	
4	50,0	1,95	48,04	14,85	1,13	
12	50,0	9,75	40,25	12,86	4,69	
22	75,0	41,90	33,10	10,79	8,45	
32	50,0	23,95	26,05	8,90	11,81	
72	25,0	2,77	22,32	8,02	14,76	
120	25,0	3,32	21,68	8,05	14,90	
Versuch 3:					Gesamtsulf. in mg $BaSO_4$	gebild. Sulf.-Menge in 0,1 Milliäquival.
0	75,0	21,8	53,2	16,12	-	-
2	75,0	24,5	50,4	15,47	601,8	1,12
4,5	50,0	1,0	49,0	14,83	582,1	0,95
9	50,0	4,6	45,4	13,95	574,5	3,84
25	50,0	16,3	33,7	11,03	510,2	10,05
96	25,0	0,1	24,9	8,32	469,8	15,35

Tab.7: Ergebnisse der titrimetrischen Verfolgung der Nitrobenzol-Reduktion mit Bisulfit.

5.) Versuche zur Darstellung eines Bisulfitadduktes von Nitrobenzol und m- und p-Nitrotoluol.

Beim Schütteln von Nitrobenzol mit einer 4,25m Natriumbisulfit-Lösung trat keine Auflösung des Nitrobenzols ein, auch dann nicht, wenn ein großer Überschuß an Bisulfit angewandt wurde. Dem Gemisch konnte durch Ausäthern die gesamte Nitrobenzol-Menge wieder entzogen werden.

Ebensowenig bildet sich ein Addukt beim Schütteln einer methanolischen Nitrobenzol-Lösung mit einer 4,25m Natriumbisulfit-Lösung.

Bei analogen Versuchen mit m- und p-Nitrotoluol wurden gleiche negative Ergebnisse erhalten.

6.) Abhängigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit vom p_H.

Als wasserlösliche Nitroverbindung wurde das Natriumsalz der m-Nitrobenzolsulfosäure in gepufferter Lösung mit Bisulfit umgesetzt. Zur p_H-Einstellung im Alkalischen wurde ein Glykokoll-Puffer und im Sauren ein Citrat-Puffer verwendet. Die Konzentration der Puffergemische wurde so gewählt, daß die durch den Ablauf der Reaktion bewirkte p_H-Änderung höchstens 0,5 p_H-Einheiten betrug. (Konzentration der Nitroverbindung: 0,02m; die des Sulfits 0,1 m). Die p_H-Werte wurden jeweils vor und nach der Reaktion elektrometrisch mit einem KUNTZE-p_H-Meßgerät bestimmt. Die Versuche wurden bei 30° in einem Thermostaten ausgeführt.

Die Glykokoll-Puffer-Stammlösung enthielt 15,010 g Glykokoll und 11,700 g NaCl in 1000 ml. Die Citrat-Puffer-Stammlösung enthielt 42,016 g kristallisierte Citronensäure (1 H_2O) und 400 ml 1n NaOH in 1000 ml.

Zum Vergleich wurden zwei Messungen unter gleichen Bedingungen aber ohne Pufferzusatz ausgeführt. Zur Reduktion wurde einmal ein Bisulfit-Sulfit-Gemisch im Verhältnis 3:2 und zum anderen nicht neutralisiertes Bisulfit angewendet. (Ansatz 8 und 9).

Den Reaktionslösungen wurden in Zeitabständen Proben von jeweils 10 ml entnommen und der Sulfitgehalt durch Jodtitration und die gebildete Sulfatmenge nach der Benzidin-Methode bestimmt.

Die Zusammenstellung der Ansätze ist in Tabelle 8 und die Titrationsergebnisse in Tabelle 9 wiedergegeben.

Ansatz Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
p_H vor der Reaktion	7,5	7,0	6,45	6,15	5,7	4,7	2,8	6,75	3,0
End-p_H	7,35	6,75	6,12	5,7	5,2	4,4	2,35	5,05	1,35
ml Glykokoll-Puffer-Stammlösung	40,0	-	-	-	-	-	-	-	-
ml Citrat-Puffer-Stammlösung	-	40,0	43,0	44,0	45,0	110,0	75,0	-	-
ml 1 m $NaHSO_3$	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	25,0	25,0	10,0	10,0
ml 1 n HCl	-	-	-	-	5,0	25,0	50,0	6,0	10,0
ml 0,1 n HCl	10,0	-	-	20,0	-	-	-	-	-
ml 0,1 n NaOH	-	30,0	10,0	-	-	-	-	-	-
mg Nitrosalz	450,3	450,3	450,3	450,3	450,3	1125,8	1125,8	450,3	450,3
aufgefüllt auf	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	250,0	250,0	100,0	100,0

Tab.8: Ansätze zur Bestimmung der p_H-Abhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit von m-nitro-benzolsulfasaurem Natrium mit Bisulfit.

C.) Umsetzung von Nitrosobenzol mit Bisulfit.

Die Geschwindigkeit der Nitrosobenzol-Umsetzung wurde in wäßrig-methanolischer Lösung titrimetrisch bestimmt. Je 10 ml einer 0,0256 m Nitrosobenzol-Lösung in 70%igem Methanol wurden mit 1,2 ml einer 0,434 m Natriumbisulfit-Lösung (Molverhältnis Nitrosobenzol zu Bisulfit 1:2) versetzt und in Zeitabständen der Sulfitverbrauch durch Jodtitration ermittelt. Wie man aus der Tabelle 10 ersehen kann, ist der Umsatz bereits nach 4 Stunden nahezu vollständig.

Fügt man zu einer Lösung von 1 g Nitrosobenzol in 10 ml Methanol eine 5 m Bisulfitlösung im Überschuß, so ist bereits nach etwa 10 Minuten die grüne

Ansatz Nr.	Reakt.-dauer in Std.	0,1 Milliäquivalente Sulfitverbrauch in 10 ml Reaktionslösung	0,1 Milliäquivalente Sulfatbildung in 10 ml Reaktionslösung	umgesetzte Nitroverbindung in %
1	20	1,80	-	15,0
	48	3,60	2,3	30,0
	96	6,76	5,8	56,4
2	12	5,18	-	43,1
	24	7,63	-	63,5
	52	10,20	6,5	85,0
	100	11,54	8,7	96,2
3	22	4,55	2,6	38,0
	50	7,12	-	59,5
	100	7,95	6,6	66,3
4	24	4,36	2,7	36,3
	48	6,18	-	51,5
	78	7,02	5,85	58,5
5	24	4,22	3,1	35,1
	48	5,56	-	46,4
	76	6,38	5,7	53,1
6	20	1,60	1,3	13,3
	40	2,17	-	18,2
	80	3,33	3,1	27,8
7	24	2,66	1,8	22,2
	32	3,55	2,8	29,6
	98	7,50	-	60,0
8	24	4,02	-	33,2
	48	7,69	-	64,6
	96	11,21	8,85	93,5
9	24	2,34	-	20,2
	48	4,62	-	38,5
	96	7,10	5,9	59,1

Tab.9: Die p_H-Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Umsetzung von m-nitro-benzolsulfosaurem Natrium mit Bisulfit.

Reaktions-dauer	Jodverbrauch in 0,1 Milliäquivalenten	Sulfitverbrauch in 0,1 Milliäquivalenten	% umgesetztes Nitrosobenzol
1 Min.	9,2	1,4	13,7
3 Min.	8,0	2,6	25,4
6 Min.	6,95	3,65	35,6
15 Min.	4,55	6,05	58,0
30 Min.	3,8	6,8	66,3
1 Std.	3,2	7,4	72,2
4 Std.	0,9	9,7	94,7
10 Std.	0,8	9,8	95,7

Tab.10: Die Geschwindigkeit der Umsetzung von Nitrosobenzol mit Bisulfit bei 20°.

Farbe und der charakteristische Geruch des Nitrosobenzols verschwunden und die Reaktionslösung hat eine hellgelbe Farbe angenommen. Die bei der Reaktion in so konzentrierter Lösung auftretende Erwärmung hält man durch Kühlung in Grenzen. Trägt man festes, fein zerriebenes Nitrosobenzol in eine 5m Bisulfitlösung ein, so geht nach und nach es in Lösung. Die entstehenden Reaktionsprodukte sind leicht wasserlöslich.

Die bei der Reaktion von Nitrosobenzol mit Bisulfit entstehende Sulfatmenge wurde mit Hilfe der Benzidin-Methode bestimmt. Je 10 ml einer 0,0256m Nitrosobenzol-Lösung in 70%igem Methanol wurden mit je 2 ml einer sulfatfreien, 0,434 m Natriumbisulfit-Lösung versetzt und zur Reaktion gebracht. (20°; Stickstoffatmosphäre).

Reaktionsdauer	Sulfitverbrauch	entstandene Sulfatmenge
	in 0,1 Milliäquivalenten	
4 Std.	9,9	0,2
4 Std.	9,8	0,5
10 Std.	9,95	0,65

Tab.11: Sulfitverbrauch und Sulfatbildung beim Umsatz von Nitrosobenzol mit Bisulfit.

1.) Darstellung von Anilin-N-disulfosäure (Na-Salz und K-Salz).

Um nach vollendeter Reaktion keine anorganischen Salze zu haben, wurde Bisulfit mit überschüssigem Nitrosobenzol umgesetzt. 5 g Nitrosobenzol wurden in 50 ml Methanol und unter Rühren tropfenweise mit 6 ml einer sulfatfreien, 4,8 m Natriumbisulfit-Lösung über einen Zeitraum von etwa 10 Minuten versetzt. (Stickstoffatmosphäre. Durch Kühlung wurde die Reaktionstemperatur unterhalb von 30° gehalten. 10 Minuten nach der letzten Bisulfitzugabe wurde das Reaktionsgemisch, aus dem sich bereits ein Teil des Reaktionsproduktes als flockiger Niederschlag ausgeschieden hatte, mit dem zehnfachem Volumen eines Methanol-Äther-Gemisches (1:4) versetzt und dadurch die Fällung vervollständigt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, wobei das überschüssige Nitrosobenzol im Filtrat gelöst blieb, und das schwach sosa gefärbte Reaktionsprodukt getrocknet.
Ausbeute: 4,2 g, entspr. 96 % d.Th., berechnet auf die eingesetzte Bisulfitmenge.

In analoger Weise wurde aus Nitrosobenzol und Kaliumbisulfit in etwa gleicher Ausbeute das Kaliumsalz der Anilin-N-disulfosäure erhalten.

Zur Reinigung werden die Rohprodukte, die Spuren von nicht umgesetzten Bisulfit und eine geringe Sulfatmenge enthielten, in sehr wenig Wasser gelöst und die Lösung mit der doppelten Menge ihres Volumens Methanol versetzt. In der entstehenden Fällung sind neben einem Teil des Reaktionsproduktes alle anorganischen Salze enthalten. Nach Absaugen wird das restliche Reaktionsprodukt durch Äther ausgefällt. Die durch diese ziemlich verlustreiche Reinigungsoperation von anorganischen Salzen befreite Substanz wird durch Behandlung mit Tierkohle entfärbt.

Die Ätherfällung liefert das Natrium-, bzw. Kaliumsalz als amorphe Pulver. Diese werden in wenig heißem Wasser gelöst und bis zur soeben beginnenden Trübung Methanol zugesetzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Natriumsalz in dünnen, farblosen Blättchen und das Kaliumsalz in prismatischen Säulen ab, wobei zu bemerken ist, daß das Kaliumsalz bedeutend besser als das Natriumsalz kristallisiert. Beide Salze sind schwer in Methanol und leicht in Wasser löslich.

Analyse: Alkalimetall-Bestimmung als Na-, bzw. K-Sulfat.
Na-Salz: 41,6 (69,6) mg Subst.; gef. 20,0 (33,4) mg Na_2SO_4; entspr. 15,56 (15,56) % Na. Mittel: 15,61% Na. Für $C_6H_5O_6NS_2Na_2$ ber. 15,47 % Na.
K-Salz : 57,7 (59,0) mg Subst.; gef. 30,0 (30,9) mg K_2SO_4; entspr. 23,69 (23,50) % K. Mittel: 23,60 % K. Für $C_6H_5O_6NS_2K_2$ ber. 23,74 % K.

2.) Hydrolyse des anilin-N-disulfosauren Natriums.

Bei der Hydrolyse des Natriumsalzes der Anilin-N-disulfosäure mit 2 n Salzsäure in der Siedehitze werden pro Mol Salz 1,34 Mol Sulfat abgespalten. Gegen alkalische Hydrolyse ist das $Ph\text{-}N(SO_3)_2^{--}$-Ion ziemlich resistent. Versuche, die Hydrolyse durch Variation des p_H so zu leiten, daß nur eine N-ständige Sulfogruppe abgespalten wird, glückten nicht. Zwischen p_H 6 und 3,8 war nach 12-stündigem Kochen erst in geringem Umfang Hydrolyse eingetreten. Wenn man jedoch anschließend mit 2 n Salzsäure zu Ende hydrolysiert, erhält man bis zu 1,46 Mol Sulfat pro Mol Salz.

In Tabelle 12 sind die Hydrolysenergebnisse zusammengefaßt. Sulfat wurde gravimetrisch als $BaSO_4$ bestimmt. die p_H- Einstellung erfolgte durch einen Citrat-Puffer.

Einwaage in mg	hydrolysiert mit	Hydrolysen-dauer	$BaSO_4$ in mg	Molverhältnis $Ph\text{-}N(SO_3)_2Na_2 : BaSO_4$
365,5	2 n HCl	3 Std.	708,1	1 : 1,37
389,7	2 n HCl	1 Std.	383,2	1 : 1,31
418,1	2 n HCl	15 Min.	440,5	1 : 1,34
			Mittel:	1 : 1,34
98,0	0,1 n HCl	12 Std.	101,7	1 : 1,32
102,9	p_H 2,4	12 Std.	108,3	1 : 1,35
110,2	p_H 3,8 mit HCl zu Ende geführt	12 Std.	124,9	1 : 1,44
132,4	p_H 4,7 mit HCl zu Ende geführt	12 Std.	151,1	1 : 1,46
88,2	p_H 6,0 mit HCl zu Ende geführt	12 Std.	96,3	1 : 1,39
78,3	0,1 n NaOH mit HCl zu Ende geführt	12 Std.	82,4	1 : 1,34
397,8	2 n NaOH mit HCl zu Ende geführt	5 Std.	427,7	1 : 1,37

Tab.12: Ergebnisse der Hydrolyse des Natriumsalzes der Anilin-N-disulfosäure.

D.) Quantitative Bestimmung von Anilin und Sulfanilsäure bei der Nitro- und Nitrosobenzol-Umsetzung mit Bisulfit.

1.) Nitrobenzol-Umsetzung.

50 ml einer 0,25 m methanolischen Nitrobenzol-Lösung (615,5 mg Nitrobenzol) wurden mit 70 ml einer 1m, zu 2/5 neutralisierten Bisulfitlösung versetzt und das Gemisch unter Stickstoff 5 Tage bei 20° aufbewahrt. Die Reaktionslösung wurde dann mit 20 ml 2n HCl 15 min. in der Siedehitze hydrolysiert. Nach Alkalisierung wurde Anilin dem Reaktionsgemisch durch 5-maliges Ausäthern entzogen, aus der ätherischen Lösung Anilin mit 2n HCl ausgeschüttelt und im Sauren mit Bromid-Bromat-Lösung in 2,4,6-Tribromanilin überführt, das gewogen wurde. Ausbeute 653,0 mg = 39,6% d.Th. Das schwach rosa gefärbte Produkt war nach Umkristallisation aus Äthanol rein. F.P.119°, Misch-F.P.118°.

Nach Ansäuren der vom Anilin befreiten Lösung wurde die Sulfanilsäure ebenfalls in 2,4,6-Tribromanilin umgewandelt, das wie oben gravimetrisch bestimmt wurde. Ausbeute 829,6 mg = 50,3 % d.Th. F.P.118° (nach Umkristallisation aus Äthanol), Misch-F.P. 117-118°.

2.) Nitrosobenzol-Umsetzung.

525,1 mg Nitrosobenzol wurden in 10 ml Methanol gelöst und mit einem Überschuß einer 4,8m Natriumbisulfit-Lösung versetzt. Nach beendeter Reaktion wurde die hellgelbe Reaktionslösung mit 20 ml 2n HCl 15 Min. in der Siedehitze hydrolysiert. Die weitere Aufarbeitung gestaltete sich in gleicher Weise, wie oben beim Nitrobenzol beschrieben.

Ein gegenüberstellender Vergleich der Ergebnisse beider Umsetzungen ist in Tabelle 13 gegeben.

	Nitrobenzol	Nitrosobenzol
Einwaage in mg	615,5	525,1
mg 2,4,6-Tribrom-anilin	653,0	608,0
entspr. mg Anilin	184,5	171,9
mg 2,4,6-Tribrom-anilin	829,6	823,1
entspr. mg Sulfanilsäure	436,0	432,0
Anilin-Ausbeute in %	39,6	37,6
Sulfanilsäure-Ausbeute in %	50,3	50,9
Gesamtausbeute in %	89,9	88,5
Molverhältnis Anilin:Sulfanilsre.	1 : 1,27	1 : 1,35

Tab.13: Quantitative Bestimmung von Anilin und Sulfanilsäure bei der Nitro- und Nitrosobenzol-Reduktion.

E.) Umsetzung von aromatischen Nitro-Kohlenwasserstoffen mit Dithionit.

1.) Überprüfung der Versuche von A.SEYEWETZ und BLOCH.

In Anlehnung an die Versuche von A.SEYEWETZ und BLOCH (Lit.6) wurde für die Umsetzung von Nitroverbindungen mit Dithionit folgende Standard-Methode ausgearbeitet:

Nitroverbindung und Dithionit werden in einen Kolben gefüllt und dazu eine entsprechende Menge, auf die gewünschte Starttemperatur vorgewärmtes Wasser gegeben, in dem gegebenenfalls eine bestimmte Menge $Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$ gelöst ist. Der Kolben wird durch einen Stopfen mit Hahn verschlossen und das Reaktionsgemisch kräftig geschüttelt. Da die Reaktionstemperatur sich durch die Umsetzung steigert, wird der Hahn von Zeit zu Zeit zwecks Druckausgleich geöffnet. Die Umsetzungen sind, je nach Starttemperatur und Art der Nitroverbindung, in etwa 10 bis 15 Minuten beendet. Am Ende der Reaktion soll noch ein Dithionit-Überschuß vorhanden sein, was durch Tüpfeln mit Methylenblau-Papier kontrolliert werden kann.

a.) Nitrobenzol. 6 g Nitrobenzol wurden mit 38 g Natriumdithionit bei Gegenwart von 7,5 g tert. Natriumphosphat in 100 ml Wasser nach der Standard-Methode umgesetzt. Die Reaktionstemperatur steigert sich von 50° auf etwa 80° und das Reaktionsgemisch wird farblos. Auch nach 24-stündigem Kühlen im Eisschrank fand keine Abscheidung von Na-phenyl-sulfaminat statt, sondern erst als die Reaktionslösung im Vakuum bei 30° etwa um 1/3 ihres Volumens eingedampft wurde.

Gleiche Ansätze in 80 ml, 70 ml und 60 ml Wasser lieferten mit zunehmender Konzentration der Reaktionspartner steigende Ausbeuten an Na-phenylsulfaminat. In den Rohprodukten, die mehr oder weniger anorganische Salze (Sulfat und Sulfit) enthielten, wurde nach Hydrolyse mit 2n HCl bromometrisch, wie weiter unten beschrieben, der Anilingehalt bestimmt und daraus der im Rohprodukt enthaltene Anteil des phenyl-sulfaminsauren Natriums und dessen Ausbeute errechnet.

Ansatz in ml Wasser	Rohprodukt-ausbeute in g	Gehalt an Ph-NH-SO_3Na im Rohprodukt	Ausbeute an Ph-NH-SO_3Na in g	in %
100	keine Kristallisation			
80	2,0	89 %	1,78	19
70	2,4	85 %	2,20	22
60	3,2	83 %	2,64	28

Tab.14: Umsetzung von 6 g Nitrobenzol mit 38 g $Na_2S_2O_4$ bei Gegenwart von 7,5 g $Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$ in verschiedenen Konzentrationen.

Eine Reinigung des Rohproduktes, die jedoch verlustreich ist, wird am besten durch Umkristallisation aus Wasser erzielt. Sie führt zu einem gut kristallisierten Produkt, während Umkristallisation aus wäßrigem Äthanol äußerst feine Kristalle liefert.

b.) Nitrotoluole. Die Reaktionsfähigkeit der Nitrotoluole unterscheidet sich von der des Nitrobenzols nicht. Die Umsetzung von p-Nitrotoluol muß durch Erwärmen bis zum Schmelzpunkt der Verbindung eingeleitet werden. Bei Einhaltung der Konzentrationsangaben von A.SEYEWETZ und BLOCH fand nach Erkalten der Reaktionslösung in jedem Fall eine Abscheidung der Na-Sulfaminate statt. Ansatz: 10 g Nitrotoluol wurden mit 50 g $Na_2S_2O_4$ in Gegenwart von 11 g $Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$ in 140 ml Wasser nach der Standard-Methode umgesetzt.

Die Reinigung der Rohprodukte wurde wiederum durch Umkristallisation aus Wasser vorgenommen und so gut kristallisierte Na-Salze der Tolyl-sulfaminsäuren erhalten, die bei Umkristallisation aus wäßrigem Äthanol ebenfalls nur in feinkristalliner Form anfallen. Die Ausbeuten an Na-tolyl-sulfaminaten sind in Tabelle 2 angeführt.

c.) 1-Nitronaphthalin. Eine vollständige Umsetzung von 1-Nitronaphthalin mit Dithionit unter den von A.SEYEWETZ und BLOCH angegebenen Bedingungen war deshalb nicht zu erzielen, da sich 1-Naphthylamin während der Reaktion ausscheidet, das noch nicht umgesetztes 1-Nitronaphthalin löst, und daher der Reaktion entzieht. Dieser Übelstand wurde durch Umsetzung in 50%igem Methanol beseitigt. Ansatz: 6,3g 1-Nitronaphthalin wurden in Gegenwart von 7,5 g $Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$ mit 25 g $Na_2S_2O_4$ in einer Mischung von 80 ml Wasser und 100 ml Methanol zwischen 60 und 80° nach der Standard-Methode umgesetzt.

Die vollständige Umsetzung erkennt man daran, daß das Reaktionsgemisch farblos wird. Der Methanol wird dann auf dem Wasserbad abdestilliert, bis das Thermometer 85° zeigt. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank wird abgesaugt und aus dem Rückstand 1-Naphthylamin mit Äther herausgelöst. Es wer- 4 g Natrium-1-naphylsulfaminat erhalten. Ausbeute 45 % d.Th. (Nach A.SEYEWETZ und BLOCH soll sich Na-naphthionat ausscheiden. Die Untersuchung zeigte jedoch, daß die wäßrige Lösung des abgeschiedenen Salzes keine, für Na-naphthionat-Lösungen charakteristische blaue Fluoreszenz besitzt. Ferner

tritt bei Hydrolyse mit 2n HCl in der Hitze in Gegenwart von Ba^{++}-Ionen schnell $BaSO_4$-Abscheidung ein. Nach Alkalisieren der Hydrolysenlösung, Ausäthern, Trocknen der Ätherlösung und abdampfen des Äthers bleibt 1-Naphthylamin zurück. F.P. 48-49°.)

Die filtrierte Reaktionslösung wird zur Entfernung der letzten Reste von 1-Naphthylamin ausgeäthert, beide ätherischen 1-Naphthylamin-Lösungen vereinigt, getrocknet und der Äther abdestilliert. Es werden 1,7 g 1-Naphthylamin erhalten. Ausbeute 32 % d.Th.

Aus dem ausgeätherten Filtrat läßt sich nach Ansäuern mit HCl und Aufkochen 1 g Naphthionsäure isolieren. Ausbeute 12 % d.Th.

d.) Nitromesitylen. Die Umsetzung von Nitromesitylen mit Dithionit in wäßriger Suspension nach der Standard-Methode findet , wohl infolge geringer Löslichkeit, sehr langsam statt. Man führt die Reaktion daher besser in 50%-igem Methanol aus. Ansatz: 3 g Nitromesitylen wurden in Gegenwart von 4 g $Na_3PO_4 \cdot 12\ H_2O$ mit 12 g Dithionit in einer Mischung von 40 ml Wasser und 40 ml Methanol zwischen 50 und 60° innerhalb von 5 Minuten nach der Standard-Methode umgesetzt.

Nachdem der Methanol abdestilliert ist, scheidet sich beim Abkühlen das Na-Salz der Mesityl-sulfaminsäure in farblosen Kristallnadeln aus. Es wird abgesaugt und zur Entfernung von anhaftendem Mesidin, das in öligen Tropfen auf der Reaktionslösung schwimmt, mit Äther gewaschen. Ausbeute 1,15g = 27%. Die Substanz enthält Stickstoff, Schwefel und Natrium und zeigt alle typischen Eigenschaften einer Sulfaminsäure.

e.) Umsetzung ohne Gegenwart von tert. Natriumphosphat.

Alle angeführten Nitro-Kohlenwasserstoffe wurden unter analogen Bedingungen ohne Gegenwart von tert. Natriumphosphat mit Dithionit umgesetzt und dabei festgestellt, daß die Sulfaminsäure-Ausbeuten nicht beeinflußt werden. Es ist zu vermuten, daß A.SEYEWETZ und BLOCH verhältnismäßig unreine Dithionitpräparate zur Verfügung hatten, die einen Phosphatzusatz zur Unterdrückung der durch die Verunreinigungen (Schwermetall-Ionen) katalysierte Luftoxydation des Dithionits notwendig machten, um den Dithionitverbrauch in Grenzen zu halten. Der p_H der Reaktionslösung wird durch den Phosphatzusatz kaum beeinflußt. Er liegt sowohl mit als auch ohne Phosphat zwischen 5 und 6.

2.) Quantitative Bestimmung der bei der Umsetzung von Nitro-Kohlenwasserstoffen mit Dithionit entstehenden Reaktionsprodukte.

Beim Umsatz der untersuchten Nitroverbindungen mit Dithionit entstehen außer den Natriumsalzen der Sulfaminsäuren noch die freien Amine und kernsubstituierte Amino-sulfosäuren. Zur quantitativen Bestimmung dieser Reaktionsprodukte war es notwendig, möglichst einfache aber zuverlässige Methoden für die Amin- und Amino-sulfosäure-Bestimmung auszuarbeiten.

a.) Die bromometrische Bestimmungsmethode der Amine und Amino-sulfosäuren.

Zur quantitativen Bestimmung der Amine Sulfaminsäuren und Amino-sulfosäuren wurde die bromometrische Methode herangezogen (A.W.FRANCIS und A.J. HILL, Lit.30). Anilin und m-Toluidin gehen dabei in ihre Tribromderivate, o- und p-Toluidin in ihre Dibromderivate über. Bei Bromierung der Amino-sulfosäuren wird die p-, bzw. o-ständige Sulfogruppe eliminiert und durch Brom ersetzt. Die Bromtitration wurde beim Anilin, bei der Sulfanilsäure und bei den 3 Toluidinen bezüglich ihrer Zuverlässigkeit überprüft. (Titration mit 0,1n Bromid-Bromat-Lösung). Als Oxydationsindikator verwendet man dabei nach A.V.PAMFILOV und V.E.KISSELEVA (Lit.31) am besten Indigocarmin (Indigosulfosäure) in o,2%iger, wäßriger Lösung. Da jedoch der Indikator im Verlauf der Titration, vor allem bei den Toluidinen, mitoxydiert wird und daher ergänzt werden muß, zeigten die Titrationswerte eine gewisse Streuung. Das Verfahren wurde daher so modifiziert, daß jeweils 2 Titrationen ausgeführt wurden. Die erste wurde mit Indigocarmin ausgeführt und diente zur Ermittlung des ungefähren Verbrauches an Bromid-Bromat-Lösung. Bei der zweiten Titration wurden etwa 0,1 bis 0,2 ml mehr hinzugesetzt, der Bromüberschuß sofort mit einigen Tropfen einer 1n Kaliumjodid-Lösung beseitigt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zurücktitriert. So wurden genaue und konstante Werte erhalten.

Um eine schnelle und quantitative Eliminierung der Sulfogruppe zu gewährleisten, führt man die Bromtitration der Amino-sulfosäuren am besten zwischen 30 und 35° aus.

Da die Bromtitration beim 1-Naphthylamin infolge oxydativer Nebenreaktionen und beim Mesidin infolge Besetzung der 2,4 und 6-Stellung durch Methyl-

gruppen versagt, wurde diese Amine als Hydrochloride gravimetrisch bestimmt.

b.) Methodik der quantitativen Bestimmungen.

Die Einwaage der Nitroverbindung wurde nach der Standard-Methode mit Dithionit umgesetzt. Die Reaktionsgemische wurden generell so aufgearbeitet, daß nach Alkalisierung mit 2n NaOH das Amin durch dreimaliges Ausäthern entzogen wurde. Aus der Ätherlösung wurde das Amin mit 2n HCl wieder ausgeschüttelt und die salzsaure Aminlösung auf 250 ml aufgefüllt. Die vom Amin befreite Reaktionslösung wurde mit konz. HCl angesäuert und zwecks Hydrolyse der Sulfaminsäure zum Sieden erhitzt. Nachdem sich der durch die Zersetzung des überschüssigen Dithionits ausgeschiedene Schwefel zusammengeballt hatte, wurde abfiltriert, wieder alkalisiert, das aus der Sulfaminsäure entstandene Amin ausgeäthert und wie oben zur Titration vorbereitet. Die Restlösung, in der die Amino-sulfosäure enthalten war, wurde angesäuert und ebenfalls auf 250 ml aufgefüllt.

Eine abgemessene Menge der Lösungen wurden nach den beschriebenen Methoden analysiert. Der Naphthionsäure-Anteil bei der Umsetzung von 1-Nitronaphthalin konnte nicht bestimmt werden.

Die Umsetzungsbedingungen wurden, wie auf Seite 7 angegeben, variiert. Dabei wurde festgestellt, daß die Umsetzung von Nitrobenzol mit Dithionit im Alkalischen langsamer vor sich geht als im Neutralen oder schwach saurer Lösung. Zur vollständigen Umsetzung im Alkalischen muß 45 bis 60 Minuten bei 50 bis 60° geschüttelt werden. Außerdem tritt beider Bromtitration der Aminfraktion zu Beginn eine blau-grüne Färbung auf, die im Verlauf der Titration wieder verschwindet, und auf die Anwesenheit einer geringen Menge Hydrazobenzol, die durch das salzsaure Medium in Benzidin umgelagert wird, zurückzuführen ist. Ein gleicher Farbeffekt wurde bei einer Vergleichstitration einer salzsauren Anilinlösung erhalten, wenn ihr eine geringe Menge (etwa 1%) Benzidin zugesetzt wird.

Analoges gilt für die anderen aromatischen Nitro-Kohlenwasserstoffe. Eine Übersicht der Analysenergebnisse ist in Tabelle 3 auf Seite 7 gegeben.

3.) Umsetzung von Nitrosobenzol mit Dithionit.

Nitrosobenzol läßt sich in wäßriger Suspension oberhalb seines Schmelzpunktes bei etwa 70° und in methanolisch-wäßriger Lösung (1:1) bereits bei 30 bis 40° glatt mit Dithionit umsetzen.

Für beide Umsetzungen wurde das Verhältnis der Reaktionsprodukte nach den angegebenen analytischen Methoden quantitativ bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 4 auf Seite 8. Bei der Umsetzung wird etwa 10 bis 12% Azobenzol gebildet, das aus der Ätherlösung isoliert und identifiziert wurde. F.P. 67°.

F.) Umsetzung von aliphatischen Nitro-Kohlenwasserstoffen mit Dithionit.

1.) Phenylnitromethan.

5 g Phenylnitromethan wurden in 70 ml Wasser von 50 bis 60° mit 25 g Dithionit nach der Standard-Methode innerhalb von 10 Minuten umgesetzt. Die Reaktionsmischung erwärmt sich auf etwa 80°. Beim Abkühlen scheiden sich aus der Reaktionslösung farblose Kristallnadeln aus, die nach 24 Stunden abgesaugt wurden. Rohausbeute 3,1 g, nach Umkristallisation aus wenig Wasser 2,7 g. ein weiterer Ansatz ergab nach Umkristallisation 3 g, ein dritter unter gleichen Bedingungen, aber mit Phosphatzusatz, 2,8 g.

Untersuchung der Substanz: Die Substanz zeigte positive Reaktion auf Stickstoff und Schwefel, jedoch nicht auf Natrium. Bei Hydrolyse mit 2n HCl in Gegenwart von Ba^{++}-Ionen scheidet sich im Verleich zu den Tolyl-sulfaminsäuren relativ langsam Bariumsulfat ab. Nach Alkalisieren der Hydrolysenlösung tritt ein intensiver Geruch nach Benzylamin auf. Zur Analyse wurde die Substanz noch einmal aus Wasser umkristallisiert. Trocknung: P_2O_5, 0,1 Torr., 80°. F.P. 168 bis 169°.

N-Bestimmung: 9,71 %.

S-Bestimmung: 10,95 % (S als $BaSO_4$ nach Behandlung mit rauchender HNO_3 gravimetrisch bestimmt).

10,86 % (S nach Hydrolyse mit 2n HCl bei 100° als $BaSO_4$ gravimetrisch bestimmt).

Benzylamin-Bestimmung: Die Bestimmung des bei der Hydrolyse entstehenden Amins ergab 71,5 % Benzylamin.

Die gefundenen Analysenwerte stimmen auf das Benzylaminsalz der Benzylsulfaminsäure: $C_{14}H_{18}O_3N_2S$: S ber. 10,88%, gef. 10,95% (10,86%); N ber. 9,56%, gef. 9,71%; Benzylamin ber 72,8 %, gef. 71,5 %.
Die Sulfaminsäure-Ausbeute der drei Ansätze beträgt demnach 26 bis 30 %.

2.) Nitromethan.

2,5 g Nitromethan wurden in 60 ml Wasser von 40° mit 25 g Dithionit nach der Standard-Methode innerhalb von 2 Minuten umgesetzt. Die Reaktionstemperatur stieg auf etwa 80° und das Reaktionsgemisch wurde farblos. Auch nach 24-stündigem Kühlen im Eisschrank tritt keine Kristallausscheidung ein. Die Methyl-sulfaminsäure wurde auf folgende Weise als Na-Salz isoliert: Nach Neutralisation mit Soda wird die Reaktionslösung i.V. bei 30° zur Trockene eingedampft, durch Erhitzen bis 100° die letzten Wasserreste entfernt, der Rückstand fein zerrieben und dreimal mit 100 ml abs. Methanol 15 Minuten unter Rückfluß ausgekocht. Aus dem Äthanol kristallisiert das Na-Salz in farblosen Nadeln aus. (Vollständige Ausfällung durch Zusatz von Äther bis zu einem Verhältnis von 1:1). Ausbeute 1,4 g (Na-Salz), entspr. 26 % d.Th. Ein weiterer Ansatz, der unter gleichen Bedingungen aber mit Phosphatzusatz ausgeführt wurde, lieferte eine Ausbeute von 1,5 g = 27 % d.Th.
Methyl-sulfaminsäure wird durch Erhitzen mit 2n HCl ebenso langsam hydrolysiert wie die Benzylsulfaminsäure. Zur Analyse wurde das Na-methyl-sulfaminat aus Äthanol umkristallisiert. (Trocknung: P_2O_5, 0,1 Torr,, 80°).
F.P. 177-178°, hygroskopisch.
CH_4O_3NSNa: Na ber. 17,30%, gef. 17,10%; S ber. 24,05%, gef. 23,64% (als $BaSO_4$ nach Behandlung mit rauchender HNO_3.

G.) Umsetzung von Nitrophenolen und Nitranilinen mit Dithionit.

1.) Bestimmungsmethoden der Aminophenole und der Phenylendiamine.

a.) m-Aminophenol und m-Aminophenol-sulfosäure-6.

Beide Verbindungen lassen sich in salzsaurer Lösung durch Brom in ihre Tribromderivate überführen (Lit.30). Sie wurden daher nach der schon beschriebenen bromometrischen Methode bestimmt.

b.) p-Aminophenol und p-Aminophenol-sulfosäure-3.

p-Aminophenol läßt sich nach der bromometrischen Methode nicht bestimmen, sondern wird durch Brom oxydativ abgebaut. Daher wurde ein von A.D.POWELL (Lit.32) angegebenes Verfahren herangezogen. Danach wird p-Aminophenol in salzsaurer Lösung durch unterchlorige Säure in Chinon-monochlorimid überführt und letzteres jodometrisch bestimmt.
Vorschrift: 100 ml der etwa 0,1 g Base enthaltenden Analysenlösung wird mit 5 ml konz. HCl und 10 ml einer etwa 0,8n Natrium-hypochlorit-Lösung versetzt. Dann saugt man zur Entfernung des überschüssigen Chlors 15 Minuten einen raschen Luftstrom durch die Lösung und fügt anschließend 5 ml einer 1n Kaliumjodid-Lösung hinzu. Das durch das Chlorimid in Freiheit gesetzte Jod wird mit 0,1n Thiosulfat titriert. 1 ml 0,1n Thiosulfat entspricht 0,00273 g p-Aminophenol. Das Analysenergebnis wird zum Ausgleich der durch den Luftstrom entstehenden Verluste mit dem Faktor 1,015 multipliziert. Bei Überprüfung der Methode wurden im Durchschnitt 98,57 % des eingewogenen p-Aminophenols wiedergefunden.
Die p-Aminophenol-sulfosäure-3 läßt sich nach derselben Methode bestimmen.

c.) o-Aminophenol.

o-Aminophenol wurde mangels einer besseren Methode durch Diazotitration bestimmt. Ihre Genauigkeit reicht zwar bei weitem nicht an die der anderen Amin-Bestimmungsmethoden heran, jedoch liefert sie größenordnungsmäßig richtige Werte.
Die Diazotitration wurde mit 0,1n Kaliumnitrit zwischen 0 und 5° ausgeführt. Der salzsauren Aminlösung wurde Kaliumbromid zugesetzt, da die Diazotierungsgeschwindigkeit in bromwasserstoffsaurer Lösung größer ist als in salzsaurer. Der Endpunkt wurde durch Tüpfeln mit Kaliumjodid-Stärke-Papier erkannt.

d.) p-Anisidin.

p-Anisidin wurde als Hydrochlorid gravimetrisch bestimmt. Die gebildete Menge an Kernsulfosäure konnte so allerdings nicht erfaßt werden.

e.) m-Phenylendiamin.

m-Phenylendiamin wird durch Brom oxydativ angegriffen. Jedoch läßt es sich bei Gegenwart von Resorcin in salzsaurer Lösung in sein Tribromderivat überführen (Lit.30), wobei Resorcin ebenfalls bromiert wird. Es wurde untersucht, ob sich diese Methode für eine quantitative Bestimmung des m-Phenylendiamins eignet. Dazu wurde eine wäßrige Resorcin-Lösung bereitet und deren Bromtiter festgestellt. Außerdem wurde eine salzsaure m-Phenylendiamin-Lösung von bekannter Konzentration hergestellt, von der eine abgemessene Menge entnommen und bei wechselnden Resorcinzusätzen in salzsaurer Lösung mit einer 0,1n Bromid-Bromat-Lösung titriert wurde.

Resorcin-Lösung: Nr.1: 10 ml verbrauchen 11,65 ml 0,1n Brom,
Nr.2: 5 ml verbrauchen 29,45 ml 0,1n Brom.

m-Phenylendiamin-Lösung: 0,9010 g in 500 ml 0,2n HCl, 10 ml der Lösung entsprechen theoretisch einen Verbrauch von 10 ml 0,1n Brom.

Diamin-Lösung	Resorcin-Lösung		vorgelegte 0,1n Brom	Verbrauch in ml an		
				0,1n Thio-	0,1n Brom	
in ml	Nr.	ml	in ml	sulfat	gesamt	für Diamin
10	1	0-20	Titrationslösung färbt sich dunkel, bevor der Endpunkt erreicht ist.			
10	1	30	50,0	4,80	45,20	10,25 x)
10	1	30	48,0	2,97	45,03	10,08 x)
10	1	30	46,0	1,12	44,88	9,93 x)
10	1	40	60,0	3,38	56,62	10,02 x)
10	2	5	45,0	5,35	39,65	10,20 x)
10	2	5	43,0	3,44	39,29	10,11 x)
10	2	5	41,0	1,47	39,43	10,08 x)

Tab.15: Versuche zur Bromtitration von m-Phenylendiamin in Gegenwart von Resorcin.
x) Mittelwerte aus 2 bis 3 Titrationen.

Die durch PIRIA-Reaktion entstandene Kernsulfosäure des m-Phenylendiamins wurde ebenfalls nach dieser Methode bestimmt.

f.) p-Phenylendiamin.

Eine Bestimmungsmethode des p-Phenylendiamins, die von T.CALLAN und A.J.R. HENDERSON (Lit.33) angegeben ist und auf der Überführung von p-Phenylendiamin mit Hilfe von unterchloriger Säure in Chinon-dichlorimid und Rücktitration der überschüssigen unterchlorigen Säure mit Arsenit beruht, zeigte unbrauchbare Ergebnisse. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich die zu geringe Konzentration des Diamins in den vorliegenden Analysenlösungen (nach den Autoren soll sie zwischen 2 und 6 % liegen).

p-Phenylendiamin wurde mangels einer besseren Methode als Dihydrochlorid gravimetrisch bestimmt. Die gebildete Kernsulfosäure konnte analytisch nicht erfaßt werden.

2.) Analytische Untersuchungen der Nitrophenol-Umsetzungen.

Im Gegensatz zu den aromatischen Nitro-Kohlenwasserstoffen bedarf es zur Einleitung der Umsetzung von Nitrophenolen mit Dithionit keiner Erwärmung. Die Reaktion beginnt, infolge der Wasserlöslichkeit der Nitrophenole, bei Zimmertemperatur sofort nach Zugabe des Dithionits. Sie erwärmt die Reaktionsmischung im Verlauf der Umsetzung auf etwa 60 bis 70° und ist in wäßriger Lösung nach 5 bis 10 Minuten, in alkalischer nach 10 bis 15 Minuten, vollständig. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß die gelbe Farbe des Nitrophenols verschwindet und die Reaktionslösung farblos wird.

Die Nitrophenol-Einwaagen wurden nach der Standard-Methode umgesetzt. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte nach dem unter Abschnitt E.)2b.) Seite 22, angebenen Prinzip. Die Aminophenole wurden in neutraler Lösung dem Reaktionsgemisch durch Äther entzogen. Sie lassen sich jedoch durch Ausschütteln mit Äther nicht quantitativ aus der Reaktionslösung entfernen, sondern es war notwendig, die Operation in einem Flüssigkeitsextraktor auszuführen, wobei die Aminophenole nach 48 Std. sich quantitativ in der Ätherlösung befanden, aus der sie mit 2n HCl wieder ausgeschüttelt wurden.

Die salzsauren Aminophenol-Lösungen, sowie die Restlösungen, in denen die Aminophenol-sulfosäuren enthalten sind, wurden auf 250 ml aufgefüllt und nach den angegebenen Methoden analysiert. Die Ergebnisse der unter ver-

schiedenen Bedingungen ausgeführten Umsetzungen sind in Tab. 5, Seite 9, enthalten.

Die Umsetzung des viel weniger wasserlöslichen p-Nitro-anisols gestaltete sich weit schwieriger als die der Nitrophenole. Zur Einleitung der Reaktion wurde auf 55 bis 60° erwärmt. Außerdem war es notwendig, nach Abklingen der Hauptreaktion noch etwa 5 Minuten bei 90° zu schütteln, um den Umsatz zu vervollständigen. Die Trennung der Reaktionsprodukte wurde, wie bei den Nitro-Kohlenwasserstoffen angegeben, ausgeführt.

Bei Umsetzung in natron-alkalischer Lösung scheiden sich die Aminophenole, bzw. p-Anisidin, aus dem Reaktionsgemisch aus. Saugt man sie unter Stickstoff ab und wäscht mit wenig Eiswasser, so erhält man sie vollständig farblos und schmelzpunktsrein.

Ansatz: 1 Tl. Nitrophenol, 5Tl. NaOH, 5 Tl. $Na_2S_2O_4$, 20 tl. Wasser.
Ausbeuten: m-Aminophenol etwa 65%; o-Aminophenol etwa 75%; p-Aminophenol etwa 85%; p-Anisidin etwa 70%.

3.) Analytische Untersuchungen der Nitranilin-Umsetzungen.

Die Umsetzungen von p- und m-Nitranilin mit Dithionit wurden nach der Standard-Methode ausgeführt. Starttemperatur 50 bis 60°. Der Endpunkt der Umsetzungen wurde wiederum daran erkannt, daß die anfangs gelben Reaktionslösungen farblos werden. Zur quantitativen Abtrennung der Aminfraktion war eine 48-stündige Extraktion im Flüssigkeitsextraktor erforderlich. Die analytischen Bestimmungen, deren Ergebnisse in Tab. 5, Seite 9, wiedergegeben sind, wurden nach den angegebenen Methoden ausgeführt.

4.) Darstellung des Na-Salze der m-Oxyphenyl-sulfaminsäure.

Wenn man m-Nitrophenol in wäßriger Lösung mit Natriumdithionit unter den Standard-Bedingungen umsetzt, so kristallisiert das Na-Salz der m-Oxyphenyl-sulfaminsäure nicht aus der Reaktionslösung aus. Beim Eindampfen der Reaktionslösung erhält man es im Gemisch mit anorganischen Salzen. Jedoch läßt es sich daraus mit Methanol extrahieren. (Erfahrungsgemäß sind die Na-Salze aromatischer Sulfaminsäuren in Methanol löslich). Ansatz: 3 g m-Nitrophenol wurden in 40 ml Wasser mit 20 g Dithionit umgesetzt.

Nach Beendigung der Umsetzung wurde mit Soda genau neutralisiert und die Reaktionslösung auf dem Wasserbad i.V. bei 30° bis zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde fein zerrieben und scharf getrocknet (P_2O_5,0,1 Torr.). Zur Entfernung des Aminophenols wurde die gepulverte Masse dreimal mit Äther extrahiert und danach aus dem Rückstand durch dreimaliges Auskochen mit 50 ml Methanol das Na-Salz der m-Oxyphenyl-sulfaminsäure herausgelöst, welches nach Abdampfen des Methanols zurückbleibt. Ausbeute: 1,3 g = 28 % d.Th.

Ein auf diese Weise gewonnenes Produkt enthält jedoch immer Spuren von Sulfit, die auch durch Umkristallisation aus Methanol nicht restlos zu beseitigen sind.

H.) Umsetzung von 5-Nitro-uracil-Derivaten mit Bisulfit und Dithionit.

1.) Darstellung der 5-Nitro-uracil-Natriumbisulfit-Additionsverbindung und Versuche mit anderen Uracil-Derivaten.

1 g 5-Nitro-uracil wurde in 5 ml Wasser aufgeschlämmt und 1,2 g Natriumdithionit zugegeben. Das Nitro-uracil ging zunächst in Lösung. Nach kurzer Zeit schied sich aus der Reaktionslösung ein farbloser, gut kristallisierter Niederschlag ab, der abgesaugt und mit wenid Wasser gewaschen wurde. Die Substanz ist in Wasser löslich und wirkt reduzierend. Beim Ansäuern mit Mineralsäure entweicht Schwefeldioxyd und nach und nach scheidet sich Nitro-uracil aus.

Ein Produkt mit den gleichen Eigenschaften wurde aus 5-Nitro-uracil und einer 5m Natriumbisulfitlösung erhalten. 3 g Nitro-uracil wurden in 10 ml Wasser aufgeschlämmt und 6 ml einer 5m Natriumbisulfitlösung zugegeben. Das Nitro-uracil ging in Lösung und bald darauf erstarrte das Reaktionsgemisch zu einem Kristallbrei der Additionsverbindung. Ausbeute 3,2 g.

Die Additionsverbindung wurde aus Wasser umkristallisiert und i.V. über P_2O_5 getrocknet. Zu ihrer Charakterisierung wurde der Natriumgehalt als Na_2SO_4 und der Reduktionswert durch Jodtitration bestimmt.

Na-Bestimmung: 208,6 mg Subst.; gef. 90,9 mg Na_2SO_4, entspr. 15,56 % Na,
197,0 mg Subst.; gef. 85,8 mg Na_2SO_4, entspr. 15,45 % Na.

Bestimmung des Reduktionswertes: 204,6 mg (212,8 mg) Subst.: 0,1n Jodverbrauch: 14,40 ml (14,81 ml). Aus den Reduktionswerten errechnet sich das Molekulargewicht zu 284, bzw. 287,5.

1.) 5-Nitro-uracil-$NaHSO_3$-Additionsverbindung 1 : 1 :
Molekulargewicht 261,1; Natriumgehalt 8,74 %.

2.) 5-Nitro-uracil-natrium-$NaHSO_3$-Additionsverbindung 1 : 1 :
Molekulargewicht 283,1; Natriumgehalt 16,24 %.

Es ergibt sich also, daß 5-Nitro-uracil-natrium mit Natriumbisulfit im Molverhältnis 1:1 zusammentritt.

Versuche, Bisulfitaddukte von 4-Methyl-5-nitro-uracil und 1,3-Dimethyl-5-nitro-uracil herzustellen, waren ohne Erfolg. Uracil und 4-Methyl-uracil bilden ebenfalls keine Bisulfitaddukte.

2.) UV-Absorptionsmessungen.

Die UV-Aufnahmen wurden mit einem BECKMAN-Spektralphotometer "DU" durchgeführt. Es wurde analysenreine Präparate verwandt.

Die UV-Absorption des 5-Nitro-uracils wurde bei einer Konzentration von 10,53 mg pro 1000 ml, entsprechend 0,0000667 molar, die des 4-Methyl-5-nitro-uracils bei einer Konzentration von 14,60 mg pro 1000 ml entsprechend 0,0000853 molar, und die des 4-Methyl-5-amino-uracils bei einer Konzentration von 13,72 mg pro 1000 ml, entsprechend 0,0000972 molar, gemessen.

Da die UV-Absorption dieser Uracil-Derivate p_H-abhängig ist, wurden die Messungen beim 5-Nitro-uracil und beim 4-Methyl-5-nitro-uracil in 0,001n Salzsäure und in Wasser und beim 4-Methyl-5-amino-uracil in 0,1n Salzsäure und in Wasser durchgeführt. 5-Nitro-uracil und 4-Methyl-5-nitro-uracil wurden außerdem in 0,01 m Natriumbisulfit-Lösung gemessen.

3.) 4-Methyl-5-nitro-uracil-Umsetzung mit Dithionit.

a.) Umsetzung im Natron-alkalischen nach F.G.FISCHER und J.KOCH (Lit.9).

Im Gegensatz zu der Umsetzung von 5-Nitro-uracil mit Dithionit unter analogen Bedingungen konnte kein schwefelhaltiges Produkt isoliert werden. Es entsteht in etwa 80%iger Ausbeute das Amin.

b.) Umsetzung in neutraler Lösung.

4-Methyl-5-nitro-uracil, das schwach sauer reagiert, wurde zunächst in sein Natriumsalz überführt. Ansatz: 6,8 g 4-Methyl-5-nitro-uracil, 12 ml 3n Natronlauge, 40 ml Wasser, 20 g Dithionit. Das Dithionit wurde in drei Anteilen zugegeben. Durch Wasserkühlung wurde die Reaktionstemperatur um 30° gehalten. Der Kristallbrei des Na-Salzes des 4-Methyl-5-nitro-uracils geht nach und nach in Lösung und es scheiden sich farblose, rautenförmige Kristalle aus. Die Reaktionslösung bleibt schwach gelb gefärbt. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank wurden die Kristalle abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Nach Umkristallisation aus Wasser wurden 4,5 g 4-Methyl-5-amino-uracil erhalten. Ausbeute 80 4 d.Th.

Die vom Amin betreite Lösung wurde i.V. bei 30° bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und durch Zugabe des doppelten Volumens Methanol Sulfit bis auf geringe Reste ausgefällt. Das schwach gelb gefärbte Filtrat wurde i.V. bei 30° zur Trockene eingedampft, wobei eine amorphe, hellgelbe Masse zurückbleibt, die hygroskopisch ist. Eine Sulfaminsäure ist darin nicht nachweisbar, Es handelt sich um Zersetzungsprodukte.

4.) 1,3-Dimethyl-5-nitro-uracil-Umsetzung mit Dithionit.

Eine Umsetzung der Verbindung in alkalischer Lösung ist wegen ihrer Alkaliempfindlichkeit nicht möglich.

Bei Umsetzung im Neutralen muß zur Vermeidung einer zu heftigen Reaktion das Dithionit in kleinen Anteilen zugegeben und die Reaktionslösung gekühlt werden. Die Lösung wird farblos, aber es tritt nach Abkühlung keine Kristallisation ein. Nach Neutralisation mit Soda, Fällung der anorganischen Salze mit Methanol und Einengen des Filtrates i.V. bei 30° blieb ein Harz zurück, das im wesentlichen Zersetzungsprodukte enthielt. Durch Extraktion mit Äthanol wurde ihm eine geringe Menge 1,3-Dimethyl-5-amino-uracil entzogen. Eine Sulfaminsäure war darin nicht nachweisbar.

IV.) Literaturverzeichnis.

1.) R.PIRIA, A. 78, 31 (1851).
2.) H.WEIL, D.R.P. 151134 (1904) und 147552 (1904),
WALTER, D.R.P. 109487 (1900),
TURNER, D.R.P. 123115 (1901).
3.) H.WEIL und E.MOSER, B. 55, 732 (1922).
4.) H.WEIL und P.WASSERMANN, B. 55, 2533 (1922).
5.) E.GRANDMOUGIN, J.pr.Chem. 76, 135 (1907) (Zusammenfassung).
P.ZIERSCH, B. 42, 3797 (1909).
A.RUPE und K.G.THIESS, B. 42, 4290 (1909).
BAYER & Co. D.R.P. 218364 (1910).
A.BERTHEIM, B. 44, 3095 (1911).
L.BENDA, B. 44, 3293 (1911).
FOURNEAU und A.VILLA, C.1913 I, 21 (1913).
W.MADELUNG, A.405, 72 (1914).
K.BRASS und E.FERBER, B. 55, 541 (1922).
J.HALBERKANN, B. 55, 3082 (1922).
N.V.SIDGWICK und R.C.CALLOW, Soc. 125, 522 (1924).
H.HEPNER und S.FRENKENBERG, Helv. 15, 350 (1932).
T.HASSELSTROM, Am.Soc. 63, 2527 (1941).
A.H.NATHAN und M.T.BOGERT, Am.Soc. 63, 2567 (1941).
J.S.JOFFE, T.A.ZYRIANOVA und V.R.SESLAVIN,
J.Gen.Chem. (U.S.S.R.) 14, 965 (1944),(zit. C.A. 1945, 4602[1]).
H.H.HODGSON und E.R.WARD, Soc. 1947, 327 (1947).
L.I.SMITH und W.M.SCHUBERT, Am.Soc. 70, 2656 (1948).
G.G.JOSHI und N.M.SHAH, Current Sci.(India) 18, 73 (1949).
C.T. und C.E. REDEMANN, Org.Synth. Vol. 29, 8 (1949).
H.W.WOODBURN und C.F.STUNTZ, Am.Soc. 72, 1361 (1930).
B.ROTH, J.M.SMITH und M.E.HULTQUIST, Am.Soc. 72, 1914 (1950).
6.) A.SEYEWETZ und BLOCH, C.r. 142, 1052 (1906), [Bl.] 4 , 1, 320 (1907).
A.SEYEWETZ und NOEL, [Bl.] 4 , 3, 497 (1908).
7.) K.FLEISCHER und K.SCHRANZ, B. 55, 3253 (1922).
8.) H.BUCHERER, D.R.P. 423029, C.1926 I, 3183; Frdl. 15, 223.
9.) F.G.FISCHER und J.ROCH, B. 85, 756 (1932),
(Siehe dazu H.EILINGSFELD, Dipl.Arbeit, Würzburg 1954).
10.) F.RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien. (Monographie)
Verlag Chemie G.m.b.H. Leipzig-Berlin; Seite 255-272 (1924).
11.) A.SIMON und K.WALDMANN, unveröffentlicht, Auszug davon in:
Fiat.Rev.Germ.Sci. 1939-1945, Inorg.Pt.IV, 25, 123 (1947).
12.) W.M.LAUER, M.M.SPRUNG und C.M.LANGKAMMERER, Am.Soc. 58, 225 (1936).
13.) B.R.BRICK, "The reduction of nitroso and hydroxylamino compounds
with sodium bi-sulfite." Senior Thesis,
University of Minnesota (1929).
14.) W.H.HUNTER und M.M.SPRUNG, Am.Soc. 53, 1443 (1931).
15.) L.HOLLECK und H.J.EXNER, Z.f.Elektrochem. 56, 46, 677 (1952),
Z.f.Naturforsch. 6a, 763 (1951); 7a, 282 (1952).
16.) C.D.HURD und N.KHARASCH, Am.Soc. 69, 2113 (1947); 68, 653 (1946).
17.) J.MEYER und C.ENGLER, Z.anorg.allg.Chem. 34, 43 (1903).
18.) H.STAMM und M.GOEHRING, Die Chemie, 1945, 52-60;
M.GOEHRING, Z.anorg.allg.Chem. 253, 304 (1947).
19.) A.SIMON und H.KÜCHLER, Z.anorg.allg.Chem. 260, 161 (1949).
20.) BAUMANN, THESMAR und FROSSARD, Rev. gén. Matières colorantes
Blanchiment Teinture Impress. Apprêts 8, 535 (1904).
M.BAZLEN, B. 38, 1057 (1905).
K.REINKING, E.DENNEL und H.LABHARDT, B. 38, 1069 (1905).
21.) R.SCHOLDER und G.DENK, Z.anorg.allg.Chem. 222, 17 (1935).
22.) L.I.SMITH und W.M.SCHUBERT, Am.Soc. 70, 2656 (1948).
23.) M.M.STIMSON, Am.Soc. 71, 1470 (1949).
24.) R.L.HEATH und H.A.PIGGOTT, Soc.1947, 1481 (1947).

25.) K.ELBS und Th.WOHLFAHRT, J.pr.Chem. (2) 36, 559 (1902).
26.) G.POWELL und F.R.JOHNSON, Org.Synth. Col.Vol.II, 449, 5.Aufl. (1949).
27.) T.B.JOHNSON und I.MATSUO, Am.Soc. 41, 783 (1919).
28.) G.H.COLEMAN, J.M.McCLOSKEY und F.A.STUART, Org.Synth. 25, 88 (1949).
29.) F.RASCHIG, Z.ang. 16, 818 (1903).
C.FRIEDHEIM und O.NYDEGGER, Z.ang. 20, 9 (1907).
30.) A.W.FRANCIS und A.J.HILL, Am.Soc. 46, 2498 (1924); 47, 2211 (1925);
A.W.FRANCIS, AmSoc. 47, 2588 (1925); 48, 1631 (1926).
31.) A.V.PAMFILOW und V.E.KISSELEVA, Pr. 75, 87 (1928).
32.) A.D.POWELL, C. 1919 II , 896 (1919).
33.) T.CALLAN und J.A.R.HENDERSON, J.Soc.Chem.Ind. 38, 409 (1919),
(zit. C. 1920IV, 762).

Lebenslauf.

Ich wurde am 20. Juli 1925 als Sohn des Kaufmanns Ernst Kastning und seiner Ehefrau Liddy, geborene Schneider, in Stadthagen (Niedersachsen) geboren.

Von 1932 bis 1936 besuchte ich die Volksschule und im Anschluß daran die Staatliche Oberschule für Jungen in Stadthagen. Im Juli 1943 erhielt ich den Reifevermerk und wurde nach kurzfristiger Kriegsnotdienstverpflichtung im August 1943 zum Wehrdienst einberufen. Gegen Ende des Krieges geriet ich in Gefangenschaft und kehrte daraus im Juni 1946 zurück.

Im Oktober 1946 nahm ich das Chemiestudium an der Universität Würzburg auf und besuchte gleichzeitig einen Förderungskursus zur Ergänzung des Reifevermerks. Seit dem 30. August 1947 bin ich verheiratet. Am 24. Mai 1949 legte ich in Würzburg die Diplom-Vorprüfung und am 30. April 1953 die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker ab.

RUDOLF BAEHR DRUCK- UND WERBETECHNIK
WÜRZBURG BOLOFFSTEINSTR. 5